Э. Шмитц

ТРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРО-АТОМАМИ

DREIRINGE
MIT ZWEI HETEROATOMEN

Oxaziridine · Diaziridine · Cyclische Diazoverbindungen

von

ERNST SCHMITZ

Professor Dr. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Institut für Organishe Chemie

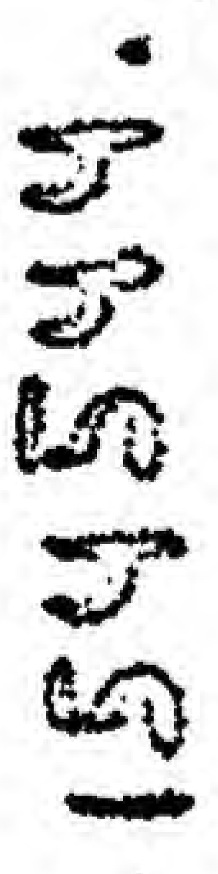
SPRINGER — VERLAG
BERLIN · HEIDELBERG · NEW YORK
1967

Э. ШМИТЦ

ТРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Перевод с немецкого
канд. хим. наук Л. Л. РОДИНОЙ
и канд. хим. наук С. И. ЯКИМОВИЧА

Под редакцией
профессора И. К. КОРОБИЦЫНОЙ





ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» • Москва, 1970

УДК 547.71

Эрнст Шмитц, один из ведущих химиков-органиков ГДР, посвятил свою монографию недавно возникшему разделу органической химии: первый из трех рассматриваемых классов соединений — оксазиридины — был открыт в 1952 г., последний — диазирины — в 1960 г. Интерес к монографии обусловлен не только новизной рассматриваемых в ней соединений, их относительной доступностью, разнообразием реакционной способности и особенностями строения, но и тем, что для некоторых из них намечены пути практического использования. Отличительной чертой книги являются объективность и фундаментальность изложения; все теоретические обобщения автора подкреплены обильным экспериментальным материалом.

Книга представляет интерес для химиков-органиков, занимающихся гетероциклическими соединениями, а также для широкого круга научных работников, преподавателей и аспирантов, интересующихся общими теоретическими вопросами органической химии.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-3
79-69

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография Эрнста Шмитца, одного из ведущих химиков-органиков Германской Демократической Республики, посвящена трехчленным циклам с двумя гетероатомами. Книга содержит три формально независимые друг от друга главы, посвященные оксазиридинам, диазиридинам и циклическим диазосоединениям (диазиринам). Все эти классы веществ стали известны лишь в 60-х годах нашего века. Нельзя не отметить, что из трех рассматриваемых классов соединений два открыты и изучены автором монографии с сотрудниками, и поэтому, естественно, материал излагается полно, глубоко и с большим знанием дела.

В немецком издании книги приведена литература до середины 1966 г.; специально для русского издания автор сделал дополнения к трем основным главам, в которых охвачена литература по середину 1969 г.

Интерес к монографии Шмитца обусловлен не только новизной рассматриваемых соединений, их относительной доступностью, разнообразием реакционной способности и особенностями строения, но и тем, что для некоторых из них намечены пути практического использования.

Отличительной чертой монографии является объективность и фундаментальность изложения; автор подчеркивает достоинства и недостатки рассматриваемых реакций, критически комментирует многие работы. Все теоретические обобщения подкреплены обильным экспериментальным материалом.

Наибольший теоретический интерес представляет раздел, посвященный диазиринам — циклическим диазосоединениям. Как известно, циклическая структура долго деба-

тировалась в качестве возможной альтернативной структуры алифатических диазосоединений, и хотя более 20 лет назад было строго доказано линейное строение диазосоединений, никто не предполагал, что их циклические изомеры существуют, являются устойчивыми и доступными соединениями, со свойствами, резко отличными от свойств линейных диазосоединений. Честь открытия и изучения этого важного класса органических соединений принадлежит Э. Шмитцу.

Монография, безусловно, привлечет внимание советских химиков, которые всегда уделяли много внимания изучению малых циклов. Она будет полезной не только для многочисленных химиков-органиков, занимающихся гетероциклическими соединениями, но и для широкого круга научных работников, преподавателей и аспирантов, интересующихся общими теоретическими вопросами органической химии.

И. Коробицына

Моему глубокоуважаемому учителю
профессору доктору Альфреду Рихе

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Немецкое издание этой книги появилось осенью 1967 г. Через несколько недель поступило предложение перевести книгу на русский язык. Этот факт я рассматриваю как проявление большого интереса советских химиков к исследованиям, о которых идет речь в этой книге. С этим интересом я столкнулся уже в 1961 г. в Ленинграде, когда докладывал на симпозиуме, посвященном памяти Бутлерова, о только что открытых циклических диазосоединениях. Отклик, который нашли исследования трехчленных циклов с двумя гетероатомами, стимулировал дальнейшие работы и явился одной из причин столь быстрого развития этой области органической химии в относительно короткий срок.

Область применения открытых в 1952—1960 гг. оксазиридинов, диазиридинов и диазиринов сегодня уже можно обобщить. Диазирины, например, хорошие источники карбенов; в последние годы все больше публикаций посвящено этому применению диазиринов.

Диазиридины оказались промежуточными соединениями в перспективном методе получения гидразинов. Синтез гидразина из кетонов, аммиака и хлора развит теперь настолько с технической точки зрения, что имеет серьезные перспективы заменить процесс Рашига.

Последовательность глав этой книги соответствует историческому развитию данной области химии: оксазиридины были открыты в 1952 г., диазиридины — в 1958 г., диазирины — в 1960 г. Эти три циклические системы объединяются общностью методов синтеза из простейших исходных веществ. Поэтому не удивительно, что в последние годы все больше химиков начинает работать в этой области.

Настоящая монография содержит полную информацию об истинных трехчленных циклах с двумя гетероатомами; более старые работы, в которых предполагалось получение этих систем, рассматриваются менее подробно. Напротив, в соответствующих разделах обсуждаются трехчленные циклы как промежуточные соединения. В то время как в немецком издании рассмотрена литература до середины 1966 г., в настоящем издании приведены все работы, появившиеся до середины 1969 г. Новые литературные данные помещены соответственно в приложениях к трем основным главам.

Хотя механизмы образования и расщепления трехчленных циклов с двумя гетероатомами были систематически исследованы лишь в некоторых случаях, во всех главах специально подробно даны представления о механизмах, так как именно размышления над механизмами побуждают к новым экспериментальным исследованиям. В последние годы выяснилось, что успехи в области синтеза диазиринов были достигнуты при применении представлений о механизмах реакций, рассмотренных в этой книге.

Раздел, посвященный УФ- и ИК-спектрам диазиринов, был написан доктором А. Лау, которому я приношу здесь свою благодарность.

Автору было бы приятно узнать, что эта книга вызвала интерес у других исследователей к работам в области трехчленных циклов с двумя гетероатомами.

Э. Шмитц

ВВЕДЕНИЕ

Изучение трехчленных циклов с двумя гетероатомами — очень молодая область химических исследований. В то время как окиси и этиленимины были известны уже в прошлом столетии, первые аутентичные трехчленные циклы с двумя гетероатомами были синтезированы лишь в пятидесятых годах этого века. Правда, в начале века трехчленные циклы с двумя гетероатомами фигурировали как предположительные структуры: нитроны и гидразоны тогда рассматривали как трехчленные циклы (*1*, *2*), диазометан — как ненасыщенный трехчленный цикл (*3*), и даже иногда в литературе появлялось перекисное трехчленное кольцо (*4*)

$$\underset{1}{\mathrm{(H)(R)C\langle{}^{N-R'}_{O}}} \qquad \underset{2}{\mathrm{(H)(R)C\langle{}^{N-R'}_{N-R''}}} \qquad \underset{3}{\mathrm{H_2C\langle{}^{N}_{N}\ (N{=}N)}} \qquad \underset{4}{\mathrm{(R')(R)C\langle{}^{O}_{O}}}$$

После того как Анджели [1] химическими методами доказал отсутствие трехчленного цикла у азоксисоединений, трехчленные циклические формулы нитронов также стали маловероятными, тем более что разработанная примерно в то же время электронная теория валентности исходя из представления о семиполярной связи удовлетворительно объясняла строение азоксисоединений и нитронов. Для гидразонов также были приняты формулы с открытой цепью.

Линейная структура алифатических диазосоединений была предметом дискуссии с 1911 г. [2], в 1935 г. она была доказана физическими методами [3]. В связи с тем что диазометан при обычном способе написания может быть изо-

бражен лишь с помощью граничных структур, в этой области особенно упорно придерживались трехчленных циклических формул. Многие химики считали линейное изображение диазометана вопросом моды, поэтому иногда и теперь диазометан изображают диазириновой формулой. Так как с 1960 г. стало известно большое число истинных диазиринов, трехчленная циклическая формула для классических алифатических диазосоединений больше не может быть применена.

Лишь для небольшой группы соединений, которым ранее приписывали трехчленную структуру с двумя гетероатомами, такая структура оставалась в силе до последних лет. В работах Эрнста Мюллера [4], а также в более поздних исследованиях из азодикарбонильных соединений и алифатических диазосоединений с отщеплением азота получены вещества, которые имели брутто-формулу диацилированных диазиридинов [*5*, уравнение (1)] и гидролитически расщеплялись на карбонильные и гидразодикарбонильные соединения. В 1961 г. [5] появилось указание на то, что эти данные совместимы с оксадиазолиновой структурой (*6*); неравноценность фенильных групп была доказана в том же году методом ЯМР [6]. В настоящее время ясно, что так называемые диазиридины часто являются оксадиазолинами (*6*), а в некоторых случаях также диацилгидразонами (*7*) [7]. Наконец, стали известны истинные диацилдиазиридины, связанные взаимным переходом с диазиридинами, структура которых точно установлена [8].

$$\begin{array}{l} \text{R—CO—N=N—CO—R} \\ +\text{R}'\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H—}\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N} \end{array} \;\xrightarrow{\;/\;}\; \underset{5}{\begin{array}{l} \text{H}\diagdown\;\;\diagup\text{N—CO—R} \\ \quad\;\;\text{C}\;\;| \\ \text{R}'\diagup\;\;\diagdown\text{N—CO—R} \end{array}} \qquad (1)$$

$$\underset{6}{\begin{array}{c} \text{CO—R} \\ | \\ \text{R}'\text{—CH}\begin{array}{l}\diagup\text{N—N} \\ \quad\;\;\;\;\| \\ \diagdown\text{O—C} \\ \qquad\;\;\diagdown \\ \qquad\;\;\;\text{R}\end{array} \end{array}} \qquad \underset{7}{\text{R}'\text{—CH=N—N}\begin{array}{l}\diagup\text{CO—R} \\ \diagdown\text{CO—R}\end{array}}$$

Даже не проверяя всех предложенных в старых работах структур, сейчас можно с достаточной достоверностью утверждать, что до 1950 г. не было синтезировано ни одного трехчленного цикла с двумя гетероатомами. К тому времени, когда стали известны трехчленные циклы с двумя гетероатомами, дискуссия о трехчленной циклической структуре соединений, полученных ранее, давно прошла свою высшую точку. Синтез истинных трехчленных циклов был разработан слишком поздно, чтобы сыграть роль в этой дискуссии. Вероятно, легкость образования и удивительная стабильность трехчленных циклов с двумя гетероатомами скорее подтвердили бы старые взгляды вместо того, чтобы признать их несостоятельными. Все известные к настоящему моменту синтезы истинных трехчленных циклов с двумя гетероатомами протекают с хорошими выходами при комнатной или даже более низких температурах.

В противоположность всем ранним попыткам синтеза истинные трехчленные циклы с двумя гетероатомами всегда получаются замыканием связи между обоими гетероатомами. Единственное исключение представляет фотоизомеризация нитронов. Последние уже содержат связь между гетероатомами.

Наиболее общеупотребительной схемой образования трехчленного цикла является внутримолекулярное замещение у гетероатома

Гет. Гет.-X (C) ⟶ Гет.—Гет. (C) (2)

Эта схема реакции хорошо обосновывает все синтезы диазиридинов. Она также весьма вероятна [9] для объяснения получения оксазиридинов из карбонильных соединений и аминирующего агента, например N-хлорметиламина

$>C{=}O$ + $CH_3{-}NHCl$ ⟶ $^{\ominus}O$–C–N(Cl)–CH_3 ⟶ O—N–CH_3 (C) (3)

Механизм получения оксазиридинов из оснований Шиффа и надкислот окончательно не выяснен. Но и в этом случае очень вероятна реакция внутримолекулярного замещения.

По-видимому, нитрены никогда не участвуют в синтезах трехчленных циклов с двумя гетероатомами. Экспериментально не было обосновано и предположение о том, что, например, синтез диазиринов из оснований Шиффа и хлорамина протекает через присоединение нитрена к двойной связи C = N [9].

Реакции разложения трехчленных циклов с двумя гетероатомами также не дали до сих пор никаких доказательств образования нитренов. Перенос азотной функции на другую молекулу, который протекал чрезвычайно гладко у незамещенных по азоту оксазиридинов и 2-ацилоксазиридинов, по-видимому, сводится в основном к нуклеофильной атаке реагента на атом азота трехчленного цикла

$$\text{Нукл.} + \text{R–N}\langle\text{O–C}\rangle \longrightarrow \text{Нукл.–NH–R} + \text{>C=O} \qquad (4)$$

Коротко перечисленные типы реакций образования [уравнения (2) и (3)] и расщепления [уравнение (4)] трехчленных циклов с двумя гетероатомами относятся к реакциям нуклеофильного замещения у азота. Развитие химии указанных трехчленных циклов дало значительный материал об этом типе реакций. Нуклеофильное замещение у атома углерода исследовано очень подробно, до недавнего времени подобные реакции у атома азота не изучались. На основании полученных данных разработан ряд очень простых синтезов самых различных производных гидразина и гидроксиламина.

Метод получения гидразина через диазиридин внедряется в технику [10]. Предложены соответствующие способы синтеза моно- и диалкилгидразинов. Развитие химии трехчленных циклов привело также к удобным методам синтеза арилгидразинов, гидразидов кислот и семикарбазидов. В этих синтезах можно обойтись без трудоемкой стадии алкилирования гидразина, так как связь N—N образуется лишь в процессе реакции.

Способность некоторых недавно полученных оксазиридинов переносить свою азотную функцию на другие молекулы позволила разработать новый способ получения диимина [11], а также синтезы триазанов [12], гомологов гидразина, о которых прежде почти ничего не было известно.

Образование и расщепление 2-алкилоксазиридинов позволяет в принципе получать сегодня алкилгидроксиламины из аминов и надкислот; в случае N-метильных гомологов — даже из метиламина, хлора и едкого натра

$$R{-}NH_2 \xrightarrow[R{-}CO{-}OOH]{>C{=}O} \;>C\!\!\underset{O}{\overset{N-R}{|}}\; \xleftarrow[NaOCl]{>C{=}O} CH_3{-}NH_2 \qquad (5)$$

$$\downarrow$$

$$R{-}NHOH + \,>C{=}O$$

Ограниченная реакционная способность диазиридина и 2-алкилдиазиридинов объясняется стереоэлектронной структурой, которая проявляется особенно резко при жестком расположении трехчленного цикла. Трехчленные циклы, которые именно вследствие своей жесткой структуры до сих пор представляют интерес для стереохимии, стали поэтому объектом исследования стереоэлектроники синхронных реакций.

В то время как для диазиридинов и оксазиридинов характерна высокая реакционная способность, диазирины довольно инертны. Они отличаются от чрезвычайно реакционноспособных алифатических диазосоединений столь резко, что признание их как особого класса соединений с самого начала не представляло трудностей. Например, простые диазирины выдерживают действие 70%-ной серной кислоты. Общим для них и для линейных диазосоединений является только распад на азот и карбен. Фотолиз диазиринов уже хорошо исследован [13]. Применение их в качестве препаративных источников карбенов имело бы смысл, так как в противоположность другим источникам карбенов диазирины химически инертны.

Лишь благодаря очень интенсивной разработке химии диазиринов удалось получить такие соединения этого класса, которые уже не обладают инертностью простейших представителей. Введение кислорода в соседнее с трехчленным циклом положение значительно повысило их чувствительность к кислотам; диазокарбонильные соединения циклического ряда сравнимы по своей чувствительности к кислотам с линейными изомерами [14]. 2-Кетопентаметилендиазирин (*8*) при нагревании распадается почти на семь порядков быстрее, чем диазирин, не содержащий кислорода.

Ненасыщенный диазирин (*9*) превращается в пиразол уже при комнатной температуре.

8 *9*

Наконец, изучение диазиринов, замещенных по углеродному атому кольца фтором [15] или хлором [16], привело к появлению нового раздела в этой области химии.

Расположение глав в книге совпадает с последовательностью открытия рассматриваемых циклических систем. За главой, посвященной оксазиридинам, следуют главы, в которых описаны диазиридины и диазирины. Все три области развиваются очень интенсивно. По сравнению со временем составления обзора в 1962 г. [17] количество оксазиридинов и диазиридинов почти удвоилось, а число известных диазиринов с 1962 г. по 1966 г. возросло от 10 до 69.

ЛИТЕРАТУРА

1. Angeli A., Gazz. chim. ital., 46, II, 67 (1916).
2. Thiele J., Ber., 44, 2522 (1911).
3. Huisgen R., Angew. Chem., 67, 439 (1955).
4. Müller E., Ber., 47, 3001 (1914).
5. Schmitz E., Angew. Chem., 73, 23 (1961).
6. Breslow R., Yaroslavski C., Yaroslawski S., Chem. and Ind., 1961, 1961.
7. Fahr E., Königsdorfer K., Scheckenbach F., Ann., 690, 138 (1965).

8. Häbisch D., Schmitz E., Gründemann Ch., Ber., 100, 142 (1967).
9. Schmitz E., Angew. Chem., 76, 197 (1964); Angew. Chem. intern.ed., 3, 333 (1964).
10. Chem. and Eng. News., 27, 38—40 (1965).
11. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Angew. Chem., 75, 208 (1963); Angew. Chem. intern. ed., 2, 157 (1963).
12. Schmitz E., Schramm S., Simon H., Angew. Chem., 78, 587 (1966).
13. Frey H. M., Pure and Appl. Chem., 9, 527 (1964).
14. Schmitz E., Stark A., Hörig Ch., Ber., 98, 2509 (1965).
15. Mitsch R. A., J. Het. Chem., 1, 59 (1964).
16. Graham W. H., J. Am. Chem. Soc., 87, 4396 (1965).
17. Schmitz E., Advances in Heterocyclic Chemistry (Ed. by A. R. Katritzky), Vol. 2, Academic Press, New York, 1963, pp. 83—130. Шмитц Е., Журн. Всесоюзного химического общества им. Менделеева, 7, 343 (1962); C. A., 58, 4530e, 1963; Sitzungsbericht DAW Berlin, № 6, Akademieverlag, Berlin, 1962; Reed R. A., Chem. and Ind., 1966, 529—535.

ОКСАЗИРИДИНЫ

Оксазиридины были первыми истинными трехчленными циклами с двумя гетероатомами. Так как они являются изомерами нитронов, то исследователи, получившие их впервые, дали им название — изонитроны [1]. Наименование «оксазираны» было долгое время общепринятым, но теперь заменено систематическим названием «оксазиридины». Нумерация в кольце оксазиридинов (*1*) начинается с кислорода; азоту приписывается положение 2, а углероду — 3. Углерод оксазиридинового кольца может иметь любые заместители, однако во всех оксазиридинах он имеет степень окисления альдегида, или кетона.

```
R′       N—R″
  \     /2|
    C3    |
  /     \1|
R        O
```

1

За короткое время, прошедшее с момента появления первых двух обзоров [2, 3], химия оксазиридинов значительно расширилась. Более поздними исследованиями было показано чрезвычайно сильное влияние замещения у азота, поэтому оно принято за основной принцип расположения материала в данной главе. После рассмотрения давно известных и хорошо исследованных 2-алкилоксазиридинов следует рассмотрение 2-арилзамещенных соединений, о которых известно значительно меньше вследствие их чрезвычайной склонности к разложению. Незамещенные у азота оксазиридины, которые также очень легко разлагаются, образуют следующую группу; их превращения большей



частью не имеют аналогий в превращениях алкилированных представителей. С последней группой, 2-ацилоксазиридинами, их объединяет способность переносить свою азотную функцию на другие молекулы.

I. 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНЫ

1. СИНТЕЗ

а. НАДКИСЛОТНЫЙ МЕТОД

2-Алкилоксазиридины были открыты независимо друг от друга тремя исследователями. В 1952 и 1953 гг. Кримм запатентовал получение первых соединений такого типа [1]. Еще до опубликования этих патентов Эммонс [4] сообщил о новом классе соединений, который несколько позднее был также открыт Хорнером и Юргенсом [5]. Это открытие было сделано при попытке перенести известную реакцию эпоксидирования олефинов на основания Шиффа. 2-Алкилоксазиридины (*1*) получают при действии надкислот на основания Шиффа

$$\underset{R}{\overset{R'}{>}}C{=}O \xrightarrow{R''-NH_2} \underset{R}{\overset{R'}{>}}C{=}N{-}R'' \xrightarrow{R{-}CO{-}OOH} \underset{R}{\overset{R'}{>}}C\underset{O}{\overset{N-R''}{<}}\ (1) \qquad (1)$$

Все 2-алкилоксазиридины, полученные надкислотным методом, приведены в табл. 1.

Объем этой таблицы демонстрирует широкую применимость данного метода. Формальдегид, алифатические, ароматические и гетероциклические альдегиды ароматической природы, алифатические кетоны, циклические кетоны или ацетофенон могут быть использованы в качестве карбонильной компоненты, роль аминной компоненты может играть практически любой алифатический амин. Выходы в большинстве случаев составляют 40—90%. Могут быть получены и бифункциональные оксазиридины, если в реакцию

Таблица 1

Получение 2-алкилоксазиридинов (*1*) по надкислотному методу [уравнение (1)]

Пример	Карбонильное соединение R—CO—R′	N-алкил R″	Выход, % теорет.	Т. кип., °С[a]	Литература
1	Формальдегид	*н*-Бутил	74	43 (20)	6
2	Формальдегид	*трет*-Бутил	46	52 (75)	6
3	Формальдегид	Циклогексил	66	45 (5)	7
4	Формальдегид	*трет*-Октил	69	70 (6)	6
5	Ацетальдегид	Изобутил	53	40 (32)	7
6	*н*-Масляный альдегид	Метил	35	42 (32)	7
7	*н*-Масляный альдегид	Изопропил	71	43 (13)	7
8	*н*-Масляный альдегид	Циклогексил	65	69 (0,01)	7
9	Изомасляный альдегид	*н*-Бутил	65	65 (10)	6
10	Изомасляный альдегид	Изобутил	50	53 (12)	6
11	Изомасляный альдегид	*трет*-Бутил	71	68 (39)	6
12	Изомасляный альдегид	*трет*-Октил	78		6
13	Изомасляный альдегид	α-Фенилэтил	80		6
14	2-Этил-2-бутилуксусный альдегид	*н*-Бутил	83		6
15	Ацетон	Изопропил	59	58 (60)	7
16	Ацетон	*н*-Гексил	14	58 (3)	6
17	Ацетон	Циклогексил	83	72 (8)	7
18	Метилэтилкетон	Аллил	49	51 (6)	6
19	Диэтилкетон	Этил	56	62 (19)	6
20	Диэтилкетон	α-Фенилэтил	91		6
21	Метилизопропилкетон	*н*-Пропил	64	60 (15)	6
22	Метилизобутилкетон	*н*-Пропил	73	61 (8)	6
23	Циклопентанон	Циклогексил	87	74 (4)	7
24	Циклогексанон	Этил	52	76 (14)	5
25	Циклогексанон	Изопропил	85	72 (8)	7
26	Циклогексанон	Изобутил	89	55 (0,6)	7
27	Циклогексанон	Циклогексил	89	95 (0,3)	5
28	Бензальдегид	Метил	65	70 (2,5)	7
29	Бензальдегид	Изопропил	67	64 (0,9)	7
30	Бензальдегид	*трет*-Бутил	71	61 (0,3)	6
31	Бензальдегид	*трет*-Октил	67		6
32	Бензальдегид	Циклогексил	80	47 (10)	5
33	*п*-Нитробензальдегид	Этил	97	34[б]	6
34	*п*-Нитробензальдегид	Изопропил	60	46[б]	6
35	*п*-Нитробензальдегид	*трет*-Бутил	78	65[б]	6
36	*п*-Нитробензальдегид	*трет*-Октил	66	56[б]	6
37	Ацетофенон	Циклогексил	61	117 (0,8)	7
38	Фурфурол	Метил	53	44 (0,6)	7
39	Пиридин-2-альдегид	*трет*-Бутил	75	68—70 (0,4)	6

Продолжение табл. 1

Пример	Карбонильное соединение R—CO—R′	N-алкил R″	Выход % теорет.	Т. кип., °C[а]	Литература
40	Бензил	Циклогексил	60	109[б]	8
41	Циклогексанон	Этилендиамин	39	106[б]	6
42	Глиоксаль	*трет*-Бутил	51	53—56[б]	6
43	Глиоксаль	Циклогексил	80	123[б]	5
44	Терефталевый диальдегид	Этил	45	93[б]	5
45	Терефталевый диальдегид	Циклогексил	70	161[б]	5

[а] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).
[б] Приведена температура плавления.

вводить диальдегид (примеры 42—45) или диамин (пример 41) (*2*, *3*).

N—CH_2—CH_2—N (бис-оксазиридин из циклогексанона)

2

$(CH_3)_3C$—N >CH—HC< N—$C(CH_3)_3$ (O в кольцах)

3

Как показывают уравнения (2) [9] и (3) [10], основания Шиффа сложной структуры тоже можно превратить в оксазиридины

CO—R, N—CH_2, CH_2, Cl, C=N, C_6H_5 —(CH_3—CO—OOH)→ CO—R, N—CH_2, CH_2, Cl, C—N, O, C_6H_5 (2)

4 (R = H): 63%
5 (R = CH_3): 83%

$$\xrightarrow{n\text{-}NO_2-C_6H_4-CO-OOH}$$

$$\rightarrow \qquad (3)$$

6: 100%

Общая применимость оксазиридинового синтеза подчеркивается тем, что большинство соединений получены по стандартной методике. Почти всегда работают с надуксусной кислотой в легколетучих растворителях, таких, как хлористый метилен или бензол, при комнатной температуре. Отклонения от этой методики служили прежде всего для патентно-правовой защиты способа синтеза [1] или были вызваны тем, что *м*-хлорнадбензойная кислота [8] и *п*-нитронадбензойная кислота [10] имелись в распоряжении исследователей как продажные продукты. Представляет интерес вариант, по которому надкислоту получали в самой исходной смеси окислением альдегида кислородом воздуха [11]

$$C_6H_{11}-NH_2 + CH_3-CHO \xrightarrow[79\%]{O_2} \text{H}(\text{H}_3\text{C})\text{C}\langle{}^{N-C_6H_{11}}_{O}\rangle \qquad (4)$$

Скорость процесса образования оксазиридинов еще не измерена, но она должна быть достаточно велика, так как образование оксазиридинов успешно конкурирует с другими реакциями надкислот.

Из данных табл. 1 видно, что исходные соединения могут иметь различные функциональные группы, которые способны реагировать с надкислотами. Однако, хотя в исходном соединении примера 18 есть двойная связь C = C, в соединении примера 40 — вторая кетогруппа, а в соединении примера 39 присутствует азот пиридинового цикла, известные реакции этих групп с надкислотой не имеют места. При изучении превращения по уравнению (3) наблюдали, что кетогруппа в незначительной степени вступала в реакцию Байера — Виллигера [10].

Небольшое количество воды не препятствует образованию оксазиридина, поэтому часто оказывается возможным вместо основания Шиффа вводить в реакцию с надкислотой непосредственно карбонильное соединение и амин [5, 7], т. е. проводить реакцию в одну стадию, без выделения промежуточных продуктов. Это дает возможность осуществлять синтезы оксазиридинов и в тех случаях, когда получение оснований Шиффа затруднено, как, например, при использовании многих кетонов, или вообще невозможно. Так, формальдегид образует основание Шиффа лишь с *трет*-алкиламинами. Тримеры оснований Шиффа, образующиеся при взаимодействии с другими аминами, тоже пригодны в качестве исходных соединений для синтезов оксазиридинов, что показывает сравнение выходов в примерах 1, 2 и 3 (табл. 1).

$$\text{(RN–CH}_2)_3 \xrightarrow{CH_3\text{–CO–OOH}} H_2C\underset{O}{\overset{N-R}{|}}$$

7

Однако окончательно еще не установлено, являются ли основания Шиффа необходимой промежуточной ступенью

синтеза оксазиридинов. Хотя аналогия с эпоксидированием олефинов привела к получению оксазиридинов, все же трактовка образования оксазиридинов как эпоксидирование двойной связи C = N — лишь рабочая гипотеза. Эммонс [3] отдает предпочтение этой гипотезе, однако он считает возможным также и двухступенчатый механизм — через α-аминоалкильный эфир надкислоты (*8*)

$$R{-}N{=}CH{-}R + CH_3{-}CO{-}OOH \quad \text{или} \quad R{-}NH_2,\ R{-}CHO,\ CH_3{-}CO{-}OOH \longrightarrow R{-}NH{-}CH(R){-}O{-}O{-}CO{-}CH_3\ (\mathit{8}) \longrightarrow R{-}N\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}CH{-}R \qquad (5)$$

Промежуточное соединение *8* могло бы образоваться или присоединением надкислоты к двойной связи C = N или непосредственно из компонентов через аминоалкилирование надкислоты. Аминоалкилирование надкислот известно и протекает в мягких условиях синтеза оксазиридинов [12]. Нуклеофильная атака амином перекиси также имеет аналогии [13]. Замыкание кольца путем реакций внутримолекулярного нуклеофильного замещения [см. уравнение (5)] имеет много аналогий среди реакций образования трехчленных циклов [14].

Двухступенчатый механизм становится вполне вероятным в свете недавнего сообщения [15], согласно которому из кристаллической аминогидроперекиси *9*, которая может быть получена присоединением перекиси водорода к основанию Шиффа, при нагревании в бензоле образуется оксазиридин (выход 50%)

$$C_6H_{10}{=}N{-}C_6H_{11} + H_2O_2 \longrightarrow C_6H_{10}(NH{-}C_6H_{11})(O{-}OH)\ (\mathit{9}) \longrightarrow C_6H_{10}\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}N{-}C_6H_{11} \qquad (6)$$

Весьма вероятно, что наблюдавшееся [7] ранее образование оксазиридинов из оснований Шиффа и перекиси водорода также протекает через аминогидроперекись *9*. Однако образование последней как промежуточного соединения строго не доказано, так как в растворе она находится в равновесии с другими компонентами.

Кислотный катализ, недавно установленный при кинетическом исследовании, указывает на двухступенчатый механизм реакции, протекающей по уравнению (5) [16].

Своеобразным способом синтеза оксазиридинов является озонирование олефинов в присутствии первичных аминов [17]. Биполярный ион *10*, выступающий при озонировании как промежуточное соединение, присоединяет амин, образуя аминогидроперекись *11*, которая, как это уже показано в уравнении (6), может превращаться в оксазиридин [уравнение (7)]. Образование в данном случае аминогидроперекиси было достоверно установлено выделением ее в кристаллическом виде

$$\text{н-}C_4H_9\text{—}CH\text{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \underset{10}{\text{н-}C_4H_9\text{—}\overset{\oplus}{C}H\text{—}OO^{\ominus}} \xrightarrow{RNH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{11}{\left[\text{н-}C_4H_9\text{—}CH(NH\text{—}R)(OOH)\right]} \longrightarrow \text{н-}C_4H_9\text{—}CH\overset{N\text{—}R}{\underset{O}{|}} \qquad (7)$$

Из гексена-1 (который дает только оксазиридин, образующийся из *н*-валерианового альдегида), тетраметилэтилена и *бис*-циклогексилидена озонированием в присутствии изопропиламина, *н*-бутиламина и соответственно циклогексиламина были получены новые оксазиридины (выход 20—35%).

Образование оксазиридинов было доказано также и в случае действия озона на основания Шиффа [уравнение (8)]. При реакции изобутилиден-*трет*-бутиламина с озоном были получены уже известные оксазиридины *12* [18] и *13* [19], последний с выходом 9%

$$R{-}CH{=}N{-}\textit{трет-}C_4H_9 \xrightarrow{O_3} \underset{R}{\overset{H}{>}}C\overset{N-\textit{трет-}C_4H_9}{\underset{O}{|}} \qquad \begin{matrix} 12{:}R{=}\textit{изо-}C_3H_7 \\ 13{:}R{=}C_6H_5 \end{matrix} \qquad (8)$$

Напротив, менее достоверны сведения о том, что из сполна гидрированных многоядерных азотсодержащих гетероциклов при действии окиси серебра получаются оксазиридины [уравнение (9)] [20].

Высокие температуры плавления соединения *14* (280—282°) и некоторых аналогичных соединений, хорошая растворимость в полярных растворителях и нерастворимость в неполярных находятся в резком противоречии со свойствами всех известных оксазиридинов. Обратное превращение в сполна гидрированный амин под действием иодида также противоречит поведению известных оксазиридинов, которые в этих условиях восстанавливаются только до оснований Шиффа

$$\text{(декагидрохинолин, N–H)} \underset{\text{KI, кислота}}{\overset{Ag_2O}{\rightleftarrows}} \text{(оксазиридин 14)} \qquad (9)$$

14

б. ПОЛУЧЕНИЕ 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ АМИНИРОВАНИЕМ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Противоположный процесс по сравнению с описанными ранее синтезами оксазиридинов происходит при аминировании карбонилсодержащих соединений [21]. При этом присоединяется не кислород к C—N-группе, а азот к C—O-группе. Формально этот синтез [уравнение (10)] противоположен надкислотному методу: в геминальном промежуточном соединении (*15*) в надкислотном методе кислород подвергается нуклеофильной атаке азота, а в методе аминирования азот атакуется кислородом (*16*).

$$\underset{\textit{15}}{>C\overset{NH-R}{\underset{O-O-CO-R}{}}} \rightarrow >C\overset{N-R}{\underset{O}{|}} \leftarrow \underset{\textit{16}}{>C\overset{X-N-R}{\underset{O^{\ominus}}{}}} \qquad (10)$$

Этот новый способ синтеза оксазиридинов был предложен по аналогии с синтезом диазиридинов и в некоторых случаях осуществляется с приемлемыми выходами. В качестве аминирующих средств могут быть использованы алкильные производные хлорамина (X = Cl) или гидроксиламин-O-сульфокислоты ($X = OSO_3H$), причем при применении N-метильных производных получают относительно хорошие выходы.

В простейшем случае циклогексанон или бензальдегид в щелочном растворе вводят в реакцию с метилгидроксиламин-O-сульфокислотой. Соответствующие N-метилоксазиридины получаются с выходами 45 и 35% соответственно [22]

$$C_6H_5{-}CHO + CH_3{-}NH{-}OSO_3H \xrightarrow{^{\ominus}OH} \text{[H, }C_6H_5\text{ C—N(}CH_3\text{)(}OSO_3^{\ominus}\text{)—}O^{\ominus}\text{]} \rightarrow \text{H, }C_6H_5\text{-оксазиридин N–}CH_3 \quad (11)$$

Реакция протекает настолько быстро, что может конкурировать со щелочным разложением оксазиридинов. Однако, если у азота имеются заместители с большими алкильными радикалами, реакция замедляется и уже не может конкурировать со щелочным разложением. Происходит это вследствие пространственных затруднений как при присоединении к карбонилу, так и при внутримолекулярном нуклеофильном замещении. Циклогексанон дает только 10% N-этилоксазиридина и лишь 5% N-*н*-пропилоксазиридина.

Те же ограничения существуют при синтезе оксазиридинов из кетонов, N-хлораминов и щелочи. При использовании алифатических кетонов, особенно склонных к присоединению по карбонильной группе, например в случае кетонов с шестичленным циклом, оксазиридины получаются с хорошими выходами; с ацетоном или бутаноном выходы составляют около 30%. При больших алкильных радикалах этот метод непригоден.

Выходы синтезированных 2-метилоксазиридинов приведены в табл. 2.

$$\begin{array}{c} R \\ \quad\diagdown \\ \quad CO \\ \quad\diagup \\ R' \\ CH_3{-}NH{-}Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \diagdown \quad \overset{Cl}{\overset{|}{N}}{-}CH_3 \\ C \\ R' \diagup \quad \diagdown O^{\ominus} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \diagdown \quad N{-}CH_3 \\ C \quad | \\ R' \diagup \quad O \end{array} \qquad (12)$$

Таблица 2

Оксазиридины, полученные из карбонильных соединений и N-хлорметиламина

[уравнение (12)]

Карбонильное соединение	Выход, %	Т. кип.[a], °С
Ацетон	31	21—22 (30)
Бутанон	27	Не выделен
Циклопентанон	24	62 (17)
Циклогексанон	81	63—64 (12)
4-Метилциклогексанон	68	69—70 (10)
Циклогексанон + N-хлорэтиламин	27	48—50 (1)
Бензальдегид	15	55—57 (0,1)
о-Хлорбензальдегид	48	69—71 (1,5)
о-Нитробензальдегид	49	52—54[б]
п-Нитробензальдегид	8	64—66[б]
α-Нафтальдегид	29	Не выделен

[a] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*)
[б] Приведена температура плавления.

Приведенные в этой таблице оксазиридины, за исключением двух, не были получены надкислотным методом. Оба способа синтеза удачно дополняют друг друга. Способ аминирования позволяет как раз получать 2-метилоксазиридины, которые неудобно синтезировать надкислотным методом вследствие малой доступности соответствующих оснований Шиффа.

Синтез оксазиридинов с помощью N-хлорметиламина принципиально возможен и для альдегидов, но при этом в качестве побочной реакции выступает 1,2-элиминирование до амидов кислот

$$R\text{—}CHO + CH_3\text{—}NH\text{—}Cl \rightarrow \underset{R\ \ \ OH}{\overset{H\ \ \ N(Cl)\text{—}CH_3}{C}} \rightarrow R\text{—}CONH\text{—}CH_3 \qquad (13)$$

В случае алифатических альдегидов наблюдается исключительно образование амидов кислот, для ароматических альдегидов эта реакция, как правило, также является основной. У *орто*-замещенных ароматических альдегидов образование амидов кислот, по-видимому, стерически затруднено, что и объясняет большие различия в выходах между *о*-нитро- и *п*-нитросоединениями (см. табл. 2) и хорошие выходы оксазиридинов из *о*-хлорбензальдегида и *о*-нитробензальдегида.

в. ПОЛУЧЕНИЕ 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ НИТРОНОВ

Нитроны (*17*) чрезвычайно чувствительны к облучению и могут на дневном свету переходить в изомерные оксазиридины [23]

$$\underset{R\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ R'}{\overset{H\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ O^{\ominus}}{C{=}\overset{\oplus}{N}}} \xrightarrow{h\nu} \underset{R\ \ \ \ O}{\overset{H\ \ \ \ N\text{—}R'}{C}} \qquad (14)$$

17

Изомеризацию нитронов можно использовать как метод синтеза очень легко разлагающихся 2-арилоксазиридинов. В алифатическом ряду этот метод применяется главным образом для установления идентичности оксазиридинов, получаемых изомеризацией нитронов, с оксазиридинами, получаемыми надкислотным способом (табл. 3).

Продукт *19*, образующийся с выходом 11% при облучении N-окси-5,5-диметил-Δ′-пирролина (*18*), оказался идентичным оксазиридину, полученному из циклического основания Шиффа и перекиси водорода [26]

18 $\xrightarrow{h\nu}$ 19 $\xleftarrow{H_2O_2}$ (15)

Таблица 3

2-Алкилоксазиридины, полученные фотоизомеризацией нитронов [уравнение (14)]

Карбонильное соединение R—CHO	N-Алкил R′	Выход, % теорет.		Литература
		определено иодометрически	выделено	
Бензальдегид	*трет*-Бутил	90	—	23
п-Нитробензальдегид	Этил	63	35	23
п-Нитробензальдегид	*трет*-Бутил	91	40	23
Анисовый альдегид	Этил	Доказано с помощью УФ-спектра		24
Бензальдегид	Метил	Доказано с помощью ИК-спектра		25

Оксазиридин *20* образуется с выходом 65% из изомерного нитрона при стоянии в течение 11 дней на рассеянном дневном свету [27]. Нитроны *21* и *22* также превращаются на дневном свету в изомерные оксазиридины [9].

20

21: R=H

22: $R=CH_3$

2. СВОЙСТВА 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Большинство оксазиридинов представляет собой перегоняющиеся жидкости. Кристаллическими являются немногие представители, обладающие нитрофенильной группой или другими большими радикалами. Летучие оксазиридины обладают характерным неприятным запахом, напоминающим запах N-хлорированных аминов. Они смешиваются со всеми органическими растворителями и в отличие от изомерных нитронов не растворимы в воде.

При перегонке следует избегать температур выше 100°, так как иначе начинается так называемое жидкофазное разложение. При выдерживании 2-алкилоксазиридинов в течение нескольких недель разложение заметно уже при комнатной температуре.

Рекомендуется [6] обращаться с оксазиридинами с такой же осторожностью, как и с перекисями. Сообщалось о взрыве *бис*-2-*трет*-бутилоксазиридина (*3*) [28]. Взрыв произошел, когда до хранившегося в холодильнике сырого продукта дотронулись металлическим шпателем.

Поскольку оксазиридины могут вступать в реакции, катализируемые кислотами, они должны обладать определенными основными свойствами. Однако неизвестно, как происходит протонирование в таких реакциях: преимущественно по азоту или же по кислороду. Катализируемое кислотами O—N-расщепление легче объяснить протонированием кислорода, а восстановительное расщепление иодидом лучше объясняется N-протонированием, так как объемистые заместители у азота слабо влияют на реакцию, что указывает на атаку иодидом непротонированного кислорода. Основность оксазиридинов мала и по порядку величины, вероятно, соответствует основности простых амидов кислот. Реакции гидролиза препаративно проводят в приблизительно 30%-ной серной кислоте, которая, по-видимому, необходима для протонирования.

Попытка получить из 2-*трет*-бутил-3-фенилоксазиридина (*13*) аддукт с трехфтористым бором привела к раскрытию цикла [6]. При взаимодействии оксазиридинов с 1 молем брома образуются желтые, часто хорошо кристаллизующиеся, но неустойчивые продукты присоединения [7].

Физические свойства оксазиридинов представляют интерес особенно в связи с доказательством их структуры. Точное установление структуры с трехчленным циклом имело большое значение, поскольку после многих ошибочных интерпретаций в течение предшествующих десятилетий на примере оксазиридинов впервые был открыт класс соединений, без сомнения содержащий трехчленный цикл с двумя гетероатомами.

Оксазиридины, обладающие алифатическими заместителями у азота и углерода, не поглощают в УФ-области, чем они заметно отличаются от нитронов, имеющих максимумы поглощения со значениями экстинкции порядка 10 000 [3, 24].

Как показывает сравнение соединений *23* и *24* [24], УФ-спектры 3-арилоксазиридинов очень хорошо согласуются с УФ-спектрами аналогично замещенных окисей

233 *ммк* (14000); 275 *ммк* (2000); 282 *ммк* (1700)

23

230 *ммк* (12400); 275 *ммк* (1700); 285 *ммк* (1500)

24

Характеристические полосы в ИК-спектрах для трехчленного цикла не установлены. Однако с помощью ИК-спектроскопии удалось исключить альтернативные структуры, поскольку отсутствовало какое-либо поглощение в области двойных связей. Для многих оксазиридинов была обнаружена [7] полоса при 1430—1470 $см^{-1}$, но, согласно данным Эммонса, едва ли здесь можно говорить о характе-

ристическом колебании трехчленного цикла, поскольку следует ожидать в этой области также деформационных колебаний связи С—Н. Шиндо и Умезава [25] установили, что при облучении метилнитрона бензальдегида УФ-светом в метиловом спирте с исчезновением полосы валентных колебаний связи C = N появляется полоса при 1265 *см*$^{-1}$, которая была приписана оксазиридину.

Эммонсом [6] были получены спектры ЯМР оксазиридинов *13* и *25*. Оксазиридин *25* показывает расщепление сигнала метиленовой группы. Очевидно, отсутствует высокочастотное колебание *трет*-бутильной группы относительно плоскости кольца. Колебание не появляется также и при температуре 60° [29]. Напротив, соответствующее производное этиленимина (1-*трет*-бутилазиридин) уже при —77° претерпевает настолько быструю инверсию, что плоскость кольца можно принять за плоскость симметрии [29]. Более медленные колебания заместителя в оксазиридине *25* объясняются меньшим отталкиванием между атомами Н оксазиридинового трехчленного цикла и алкильной группы.

τ = 7,02

τ = 8,88

25 *6*

В спектре ЯМР оксазиридина *6* метильной группе, стоящей у атома С, соответствует синглет (τ = 8,88), а находящейся у азота метиленовой группе — квартет типа АВ (τ = 7,02, *Z* = 15 *гц*) [10].

Найденные молекулярные рефракции оксазиридинов совпадают с рассчитанными аддитивным путем [7], в то время как у нитронов наблюдается экзальтация молекулярной рефракции.

Структурные возможности оксазиридинов очень ограничены, так как углерод в оксазиридиновом цикле находится в состоянии, соответствующем степени окисления альдегида или кетона. Кислотный гидролиз во многих случаях приводит к получению карбонильного соединения и алкил-

гидроксиламина. Этим одновременно подтверждается существование O—N-связи.

Оксазиридины — очень сильные окислители; они окисляют даже соляную кислоту до хлора [5, 7]. Процесс окисления связан с разрывом O—N-связи. O—N-Связь должна обладать очень высокой энергией, что легко объясняется энергией напряжения трехчленного цикла. Химический характер O—N-связи оксазиридина аналогичен характеру O—O-связи в перекисях. Примером может служить не только реакция окисления, но также кислотное O—N-расщепление, щелочное расщепление и разложение солями двухвалентного железа. Оксазиридины инициируют также полимеризацию этилена под высоким давлением [30].

Масс-спектр оксазиридина *6* имеет наряду с молекулярным пиком нижележащий пик с массовым числом 16 [10]. Кислород, вводимый в основание Шиффа при образовании оксазиридина, легко элиминируется; это говорит о том, что при образовании оксазиридина не происходит глубоких изменений структуры.

УФ- и ИК-спектроскопия исключает все альтернативные структуры с кратными связями, все другие данные согласуются с трехчленной циклической структурой оксазиридинов. Она была подтверждена двумя опытами Эммонса. Он смог доказать тетраэдрическую природу кольцевого углерода, используя оптически активные объекты [6]. 3-Метил-2-*н*-пропил-3-изобутилоксазиридин (*26*) окисляет бруцин до N-окиси. В опыте, проведенном с недостатком бруцина, был получен оптически активный оксазиридин.

H_3C, $N—(CH_2)_2CH_3$, C, O, $(CH_3)_2CH—CH_2$

26

$(CH_3)_3C—N$, $CH—HC$, $N—C(CH_3)_3$, O, O

3

Асимметрия кольцевого углерода обусловливает появление диастереомеров у бифункциональных оксазиридинов. Методом хроматографии удалось выделить *бис*-2-*трет*-бутилоксазиридин (*3*) в виде двух изомеров, мезо- и *d*, *l*-форм, которые плавились при 82—84 и 42—43° соответственно [6].

Химические превращения оксазиридинов ни в одном случае не противоречат структуре с трехчленным циклом.

3. ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Богатый энергией трехчленный цикл 2-алкилоксазиридинов вступает в различные реакции, которые всегда приводят к разрушению цикла*). В зависимости от условий и от типа заместителей происходят превращения, которые часто очень различны по механизму, но, как правило, дают ограниченное число относительно простых продуктов (в большинстве своем это карбонильные соединения, амины и амиды кислот). Истинный ход реакций иногда бывает завуалирован вторичными процессами. Раскрытие цикла сопровождается конденсацией получающихся при этом продуктов, а также окислительно-восстановительными реакциями. Заслуга Эммонса заключается в разработке отдельных типов реакций оксазиридинов и определении границ их приложения. Он предложил и механизмы этих превращений, которые до сих пор не опровергнуты. Точные исследования, проведенные специально для выяснения механизма, пока отсутствуют, недавно было сообщено [24] о начале таких работ.

Предложенные Эммонсом механизмы реакций приняты в дальнейшем обсуждении за основной принцип при рассмотрении превращений 2-алкилоксазиридинов. Среди реакций оксазиридинов различают реакции, протекающие с сохранением O — N-связи, полярные O — N-расщепления и одноэлектронные O — N-расщепления.

---

*) Единственным до сих пор известным исключением является превращение кетогруппы стероидного оксазиридина *6* в диметилацетальную группу. Получающийся диметилацеталь (т. пл. 209—210°) содержит оксазиридиновый цикл.

а. РАСЩЕПЛЕНИЕ 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ С СОХРАНЕНИЕМ O—N-СВЯЗИ

Изомеризация в нитроны

Еще в 1956 г. Эммонс указывал [4], что оксазиридины могут перегруппировываться в нитроны. 2-*трет*-Бутил-3-фенилоксазиридин (*13*) количественно превращается в соответствующий нитрон при нагревании в ацетонитриле в течение трех суток

$$\underset{\textit{13}}{\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{C}\underset{\text{O}}{\diagdown}\text{N}{-}\text{C(CH}_3)_3} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{C}{=}\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C(CH}_3)_3){-}\overset{\ominus}{\text{O}} \qquad (16)$$

Эта реакция исследована кинетически. В диэтилкарбитоле реакция имеет первый порядок и типичную для мономолекулярного процесса очень небольшую энтропию активации (—3 *кал/град*). Энтальпия активации составляет 28 *ккал*, полупериод превращения при 100° равен 212 *мин* [31].

Перегруппировка показала, что оксазиридины — изомеры нитронов не только по брутто-формуле, и сыграла определенную роль при установлении структуры оксазиридинов. Разработанный Сплитером и Кэльвином [23] способ синтеза оксазиридинов облучением нитронов представляет собой обращение этой реакции. Оксазиридин *13* получается по этому методу количественно; это особенно наглядный пример аккумулирования световой энергии в форме химической энергии.

Несколько следующих примеров показывают, что перегруппировка в нитроны имеет место лишь для относительно небольшой группы соединений. Способны перегруппировываться некоторые оксазиридины, полученные из бензальдегида [6]. Способность фенильной группы стабилизовать положительный заряд, возникающий в бензильном положении, по-видимому, определяет тенденцию к перегруппировке. Это объясняет, почему оксазиридины, у которых углеродный атом цикла связан с двумя арильными радикалами, особенно легко переходят в нитроны. Исследованный Штернбахом оксазиридин *20* перегруппировывается уже

при нагревании в течение 1 *час* в изопропиловом спирте [27], два соединения со сходным строением моментально перегруппировываются при определении точки плавления (около 165°) в более высокоплавящиеся нитроны (*4* и *5*) [9].

20 *27*

При нагревании соединения *27*, содержащего *п*-нитрофенильную группу, в течение 14 *час* в толуоле образуется 54% изомерного нитрона [6]. Легкость перегруппировки в этом случае объясняется скорее дестабилизацией основного состояния *п*-нитрофенильным радикалом, чем стабилизацией положительного заряда в переходном состоянии.

Гидролиз до N-*алкилгидроксиламинов*

Гидролиз до алкилгидроксиламинов и карбоксильных соединений, вероятно, сходен по механизму с изомеризацией в нитроны и наблюдается только для той же группы оксазиридинов. По уравнению (17) могут быть получены из 3-арилоксазиридинов алкилгидроксиламины

$$C_6H_5CH(-O-)N{-}R \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} C_6H_5CHO + R{-}NHOH; \qquad (17)$$

наряду с ними образуется бензальдегид. *трет*-Бутилгидроксиламин был получен с выходом 82% [6], *трет*-октилгидроксиламин — с выходом 83%, циклогексилгидроксиламин — с выходом 70% [5]. Эта реакция могла бы служить хорошим методом синтеза алкилгидроксиламинов.

Удивительно, что для осуществления гидролиза требуются необычно жесткие условия. Работают с 10—30%-ной серной кислотой [5, 6]; по-видимому, она необходима для

протонирования слабо основных оксазиридинов. Но даже в такой сильно кислой среде для полного гидролиза необходима либо температура кипения [5], либо выдерживание при комнатной температуре в течение одних или нескольких суток. Такие жесткие условия гидролиза оксазиридинов резко отличаются от чрезвычайно легко протекающего гидролиза нитронов и O — N-ацеталей (*28*) и это, по-видимому, характерно для трехчленного цикла с двумя гетероатомами. Так же ведут себя и диазиридины. В конце главы о дизиридинах дается объяснение этому явлению.

Согласно данным Эммонса, гидролиз протекает через раскрытие протонированного оксазиридина до протонированного нитрона [уравнение (18)] [6]. В соответствии с этим реакция должна ускоряться фенильными группами, стоящими у атома C. Оксазиридин *20* гидролизуется благодаря наличию фенильных заместителей уже 0,1 н. кислотой. При комнатной температуре реакция полностью заканчивается через 24 *час* [27].

$$\mathrm{H(C_6H_5)\overline{C{-}N(R){-}\overset{\oplus}{O}}H} \longrightarrow \mathrm{H(C_6H_5)C{=}\overset{\oplus}{N}(R){-}OH} \qquad (18)$$

$$\mathrm{R_2C(NR_2)(OR)}$$

28

Гидролиз оксазиридинов кажется аналогичным гидролизу ацеталей. Это сравнение допустимо, однако, только в первом приближении. Расщепление ацеталей ускоряется при введении двух алкильных радикалов сильнее, чем при введении фенильной группы [32]. Оксазиридины с двумя алкильными заместителями у кольцевого атома C, напротив, как правило, не могут быть гидролизованы до алкилгидроксиламинов, а претерпевают O—N-расщепление.

6. ПОЛЯРНОЕ O—N-РАСЩЕПЛЕНИЕ 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ

O—N-*Расщепление, катализируемое кислотами*

Оксазиридины, полученные из формальдегида, алифатических альдегидов и кетонов, реагируют принципиально иначе с кислотами, чем оксазиридины, синтезированные из ароматических карбонильных соединений. Действие кислот приводит к разрыву O—N-связи [6]. 2-*н*-Бутилоксазиридин расщепляется спиртовым раствором серной кислоты до формальдегида, *н*-масляного альдегида и аммиака [уравнение (19)]. Реакция протекает однозначно, если образующиеся альдегиды улавливают 2, 4-динитрофенилгидразином. Аммиак может быть выделен с выходом 79%, а смесь производных альдегидов — с выходом 95%.

$$H_2C\langle N(-CH(H)-C_3H_7)-\overset{\oplus}{O}H \rangle \rightarrow H_2C(OH)-\overset{\oplus}{N}H{=}CH-C_3H_7 \rightleftarrows CH_2O + C_3H_7-CHO + NH_3 \quad (19)$$

С O—N-расщеплением связано дезалкилирование азота. Протонированный кислород получает при раскрытии кольца электронную пару O—N-связи; от N-алкильной группы мигрирует водород со своей электронной парой, после присоединения воды образуются конечные продукты реакции.

Если в молекуле оксазиридина отсутствует водород, способный к миграции, то может протекать дезалкилирование, сопровождающееся перемещением алкила. 2-*трет*-Бутилоксазиридин распадается в водно-спиртовой серной кислоте на формальдегид, ацетон и метиламин. Одна из метильных групп *трет*-бутильного радикала перемещается к азоту

$$H_2C\langle N{-}C(CH_3)_3, O \rangle \rightarrow CH_2O + CH_3{-}CO{-}CH_3 + CH_3{-}NH_2 \quad (20)$$

При кислотном расщеплении оксазиридина *29* можно было предполагать миграцию водорода, метила или фенила. Наблюдалась, однако, только миграция фенила; анилин

был единственным продуктом расщепления основного характера

$$(CH_3)_2CH{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}N}{-}CH(C_6H_5)CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} (CH_3)_2CH{-}CHO \\ CH_3{-}CHO \\ C_6H_5{-}NH_2 \end{matrix} \qquad (21)$$

29

Первые проведенные опыты показывают возрастающую тенденцию к миграции в ряду алкил — водород — фенил.

Полярное O—N-расщепление 2-алкилоксазиридинов всегда сопровождается 1,2-перемещением заместителя в направлении образующегося на азоте секстета электронов (*31*). Это расщепление можно поставить поэтому в один ряд с перегруппировкой Вагнера — Меервейна (*30*) и кислотным расщеплением перекисей по Криге (*32*). Только дальнейшие исследования позволят решить, в какой мере реализуется секстет электронов на атоме азота.

R, C—C, X (*30*); R, N—C, C, OH ⊕ (*31*); R, O—C, OH_2 ⊕ (*32*)

30 *31* *32*

Азот в меньшей степени, чем углерод, склонен к образованию электронного секстета, поэтому перемещения связей у атома азота должны происходить в большой степени синхронно; для перегруппировки перекисей это твердо установлено [33].

Граница между двумя типами кислотного расщепления оксазиридинов может быть определена относительно четко: сохранение O—N-связи при фенильном замещении, O—N-расщепление при алкильном замещении. Однако в одном случае, выбирая соответствующие условия, можно направить реакцию по тому или иному пути. Расщепление ацетального типа до алкилгидроксиламина должно иметь высокие температурные коэффициенты скорости реакции и ему благоприятствует сольватирующий растворитель. O—N-Расщепление, связанное с одновременным разрывом

и второй связи, предъявляет большие требования к геометрии соединения, обусловливая тем самым отрицательную энтропию активации, а поэтому должно иметь меньшие температурные коэффициенты. Действительно, соединение *33* претерпевает при комнатной температуре под действием щавелевой кислоты в этиловом спирте почти исключительно O—N-расщепление [уравнение (22)], а в 30%-ном водном растворе серной кислоты при 100°, напротив, протекает преимущественно ацетальное расщепление с образованием метилгидроксиламина [уравнение (23)] [34]

$$\mathbf{33}\ (\text{циклогексан-спиро-оксазиридин},\ N\text{—}CH_3) \nearrow \text{циклогексанон}\ (C_6H_{10}{=}O) + NH_3 + CH_2O \quad (22)$$

$$\searrow \text{циклогексанон}\ (C_6H_{10}{=}O) + CH_3\text{—}NHOH \quad (23)$$

O—N-*Расщепление щелочами*

2-Алкилоксазиридины, у которых N-алкильный радикал имеет по крайней мере один атом водорода при α-атоме C, весьма чувствительны к действию щелочей. Уже при комнатной температуре они разлагаются в течение нескольких минут. O—N-Расщепление и в данном случае связано с деалкилированием азота: из 3-изопропил-2-α-фенилэтилоксазиридина (*29*) были получены при щелочном разложении изомасляный альдегид (57%), ацетофенон (25%) и аммиак (92%) [6]

$$\underset{\mathbf{29}}{(CH_3)_2CH\text{—}CH(O\text{—}N)\text{—}CH(C_6H_5)CH_3} \xrightarrow{\ominus OH} (CH_3)_2CH\text{—}CHO + C_6H_5\text{—}CO\text{—}CH_3 + NH_3 \quad (24)$$

Выходы карбонильных соединений в большинстве случаев малы, так как в щелочных условиях они претерпевают дальнейшие превращения. Напротив, аммиак выделяется в большинстве случаев почти количественно, что может быть использовано для анализа оксазиридинов. Относи-

тельно гладко протекает щелочное расщепление 2-метил-3-фенилоксазиридина (*34*), при этом получаются формальдегид, бензальдегид и аммиак с выходами, приведенными на схеме [22]

$$\underset{34}{\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{C}\overset{\text{O}}{—}\text{N}—\text{CH}_3} \xrightarrow{^{\ominus}\text{OH}} \text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{C}(\text{O}^{\ominus})—\text{N}{=}\text{CH}_2 \longrightarrow \begin{array}{ll} \text{CH}_2\text{O} & 71\% \\ \text{C}_6\text{H}_5—\text{CHO} & 91\% \\ \text{NH}_3 & 80\% \end{array} \qquad (25)$$

Реакцию можно рассматривать как 1,2-элиминирование по связи C—N; она возможна при синхронном разрыве обеих связей.

2-*трет*-Алкилоксазиридины не способны к катализируемому основаниями элиминированию в соответствии с уравнением (25), так как у них отсутствует необходимая для реакции C—H-связь при α-атоме C. 2-*трет*-Бутил-3-фенилоксазиридин не претерпевает изменений при действии метилата натрия в метиловом спирте в течение 12 *час* при комнатной температуре, 3-изопропил-2-*трет*-октилоксазиридин не реагирует при комнатной температуре ни с твердым едким кали, ни с раствором едкого кали в метаноле [6]. Следовательно, оксазиридиновый цикл не реагирует со щелочью.

Восстановление 2-алкилоксазиридинов

Восстановительное расщепление O—N-связи в оксазиридинах протекает чрезвычайно легко; в кислых растворах оксазиридины являются одними из сильнейших органических окислителей. Так, например, оксазиридины могут окислять бромистоводородную кислоту [7] и даже выделять хлор при взаимодействии с соляной кислотой [5, 7].

Из кислого раствора иодида все оксазиридины выделяют два эквивалента иода. Реакция может применяться для контроля чистоты любых оксазиридинов и дает всегда 93—100% вычисленного количества иода. Три эквивалента

кислоты, необходимые для восстановления согласно уравнению (26), могут быть определены обратным титрованием.

$$\underset{R}{\overset{R'}{}}\!\!>\!C\!\!\underset{O}{\overset{N-R''}{<}} + 2I^{\ominus} + 3H^{\oplus} \longrightarrow \underset{R}{\overset{R'}{}}\!\!>\!CO + R'' - \overset{\oplus}{N}H_3 + I_2 \qquad (26)$$

Так называемое «ОО-частное» [27], получаемое комбинацией основного и окислительного эквивалентов, имеет для различных классов окислителей характеристические значения (табл. 4). «ОО-Частное» легко определяется и его можно использовать для характеристики смесей двух окислителей, например смесей оксазиридинов и хлораминов, образующихся в процессе синтеза.

Таблица 4

«ОО-Частное» некоторых классов соединений

Класс соединений	ОО-Частное[a]	Класс соединений	ОО-Частное[a]
Диазирины	4,0	Хлорамины	2,0
Оксазиридины	3,0	Дихлорамины	1,5
Перекиси	2,0	N-Хлорамиды	1,0
Надкислоты	1,0		

[a] Отношение количества 0,1 н. соляной кислоты к количеству 0,5 н. тиосульфата, израсходованному при иодометрическом титровании.

На основании разницы в скоростях выделения иода различными окислителями возможны селективные определения. В смесях хлораминов и оксазиридинов в буферном растворе с pH 6,5 восстанавливается только хлорамин. Разница двух иодометрических определений при pH 6,5 и в 2 н. серной кислоте соответствует содержанию оксазиридина [22].

После иодометрического восстановления карбонильное соединение и амин могут быть охарактеризованы по отдельности или в виде оснований Шиффа.

В отсутствие кислоты также возможны двухэлектронные восстановительные реакции. Третичные амины окисляются оксазиридинами до окисей аминов. При взаимодействии 2-*трет*-бутил-3-фенилоксазиридина с бруцином в кипящем хлористом метилене получается с количественным выходом окись бруцина [6].

2-Циклогексил-3-фенилоксазиридин можно восстановить трифенилфосфином до основания Шиффа [5]. Напротив, в нейтральном растворе оксазиридины не реагируют с дифенилсульфидом, благодаря чему надкислоты могут быть аналитически определены в смеси с оксазиридинами [5].

Оксазиридин *13* образует с фенилмагнийбромидом фенол с выходом 46% [3]; реакция еще подробно не исследована.

$$\underset{13}{\text{H},\ C_6H_5\text{-}C\langle O, N\text{-}C(CH_3)_3\rangle} \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5\text{-}CH{=}N\text{-}C(CH_3)_3 \qquad (27)$$

$$H_2C\langle O, N\text{-}\textit{трет}\text{-}C_8H_{17}\rangle \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3\text{-}NH\text{-}\textit{трет}\text{-}C_8H_{17} \qquad (28)$$

Восстановление алюмогидридом лития проводилось для определения строения оксазиридинов, ибо восстановление в приблизительно равных условиях приводит в зависимости от строения оксазиридина либо к основанию Шиффа, либо к вторичному амину. Соединение *13* дает основание Шиффа с выходом 91% [уравнение (27)], 2-*трет*-октилоксазиридин — вторичный амин с выходом 73% [уравнение (28)] [6]. В то же время нитрон, изомерный оксазиридину *13*, в тех же условиях восстанавливается до N-*трет*-бутил-N-бензилгидроксиламина.

Каталитическое гидрирование оксазиридина, которое протекает уже над слабо активированным платиновым катализатором, приводит к вторичным аминам, гидрирование изомерного нитрона — к N, N-диалкилгидроксиламину [5].

Превращение 2-алкилоксазиридинов в нитрозосоединения

Кримм [7, 35] и Эммонс [36] показали, что при дальнейшем окислении 2-алкилоксазиридинов надуксусной кислотой получаются алифатические нитрозосоединения. Нитро-

зосоединения, содержащие первичные или вторичные алкильные группы, образуются в форме димеров, например димерный нитрозоциклогексан получается с выходом 92% при взаимодействии 3-метил-2-циклогексилоксазиридина (*35*) с надуксусной кислотой

$$\underset{\mathbf{35}}{\text{H(H}_3\text{C)C}\!\overset{\text{O}}{\triangle}\!\text{N—C}_6\text{H}_{11}} \xrightarrow{CH_3-CO-OOH} \text{H(H}_3\text{C)C}\!\overset{\text{O}}{\triangle}\!\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{O}^{\ominus})\text{—C}_6\text{H}_{11} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3-CHO \\ [C_6H_{11}-NO]_2 \end{matrix} \qquad (29)$$

При синтезе нитрозосоединений оксазиридины можно не выделять, так как они сами получаются при взаимодействии с надуксусной кислотой. В большинстве описанных примеров Эммонс осуществлял синтез нитрозосоединений следующим образом: из выбранного амина и бутанона с помощью азеотропной отгонки воды с бензолом получали основание Шиффа, которое действием 2 молей надуксусной кислоты превращали непосредственно в нитрозосоединение. Реакция всегда заканчивалась после выдерживания реакционной смеси в течение ночи при комнатной температуре. Лишь при получении димерного α-нитрозотолуола из бензиламина необходимо было снизить температуру до 0°. Даже в этих условиях в качестве основного продукта образуется оксим бензальдегида (60%) наряду с димером α-нитрозотолуола (37%).

Выходы димерных нитрозосоединений приведены в табл. 5. Получение нитрозосоединений через оксазиридины—первый общеприемлемый препаративный метод синтеза нитрозоалканов. Применявшиеся ранее способы их синтеза либо давали низкие выходы, либо могли быть применены лишь в каких-то частных случаях.

Оксазиридины с *трет*-алкильными заместителями у азота также могут быть окислены до нитрозосоединений, но нитрозосоединения с *трет*-алкильным радикалом менее

Таблица 5

Синтез димеров нитрозоалканов через оксазиридины
[уравнение (29)]

Алкильная группа димерного нитрозоалкана	Выход, %	Метод[a]	Литература
Изопропил	89	А	35
н-Октил-(2)	83	Б	36
н-Додецил	37	Б	36
н-Октадецил-(1)	60	Б	36
Циклогексил	93	А	7
Бензил	37	Б	36
β-Фенилэтил	71	Б	36

[a] Метод А: из оксазиридина с 1 молем надуксусной кислоты. Метод Б: из основания Шиффа и 2 молей надуксусной кислоты.

склонны к образованию кристаллических димеров и вследствие своей летучести плохо выделяются из органических растворителей. Поэтому рекомендуется *трет*-алкилгидроксиламины, легко получающиеся гидролизом оксазиридинов, окислять гипобромитом в водном растворе. Так были получены *трет*-бутил- и *трет*-октилнитрозосоединения с выходами 86 и 87% соответственно.

Оксазиридин *36*, полученный из стероидного алкалоида, был расщеплен *п*-нитронадбензойной кислотой. Образовавшееся нитрозосоединение перегруппировывалось непосредственно в реакционной смеси в оксим *37* [10].

$$\xrightarrow{n\text{-}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—CO—OOH}}$$

36

37

(30)

Наконец, согласно патенту Кримма [37], удается получать димерные нитрозоалканы действием надуксусной кислоты на вторичные амины

$$C_6H_{11}\text{—NH—}C_6H_{11} \xrightarrow{CH_3\text{—CO—OOH}} [C_6H_{11}\text{—NO}]_2 + C_6H_{10}\text{=O} \quad (31)$$

Вероятно, при этом промежуточно образуются оксазиридины.

Реакции 3-бензоил-2-циклогексилоксазиридина

Падва [8, 38] исследовал 3-бензоил-2-циклогексилоксазиридин, полученный им из бензила. Вследствие наличия в положении 3 бензоильной группы этот оксазиридин по своим свойствам значительно отличается от других 2-алкилоксазиридинов. Кислотами он относительно быстро расщепляется до бензила и циклогексилгидроксиламина [уравнение (32)], несмотря на то что образование катиона на атоме С раскрывающегося трехчленного цикла наверняка затруднено стоящей рядом кетогруппой.

$$C_6H_5{-}CO\quad N{-}C_6H_{11} \;\; (\text{кольцо } C{-}N{-}O,\; C{-}C_6H_5)\;\; \mathbf{38} \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}CO{-}C_6H_5 + C_6H_{11}{-}NHOH \qquad (32)$$

В реакции соединения *38* с основаниями принимает участие заместитель при углероде кольца. Соединение *38* расщепляется при 25° в течение двух суток 0,2 н. раствором едкого натра в метиловом спирте. Бензойная кислота получается количественно, N-циклогексилбензамид — с выходом 82%.

$$HO^{\ominus} + C_6H_5{-}CO{-}\overset{C_6H_5}{C}(N{-}C_6H_{11})O \;\; \mathbf{38} \longrightarrow C_6H_5{-}COOH + C_6H_5{-}CO{-}NH{-}C_6H_{11} \qquad (33)$$

Своеобразное расщепление соединения *38* происходит при нагревании его в ацетонитриле в течение 12 *час*, при этом количественно образуется дибензоилциклогексиламин, изомерный соединению *38*

$$\mathbf{38} \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{O}{C}{\cdots}N{-}C_6H_{11}\;(C{-}N{-}O,\; C{-}C_6H_5)\;\; \mathbf{38a} \longrightarrow (C_6H_5{-}CO)_2N{-}C_6H_{11} \qquad (34)$$

Считают, что O—N-расщепление и миграция бензоила протекают синхронно. Переходное состояние (*38а*), сходное по строению с бициклобутаном, предполагает значительную потерю в степенях свободы, что согласуется с данными кинетического исследования: при энтальпии активации 21,2 *ккал* была найдена необычно высокая для мономолекулярного процесса отрицательная энтропия активации —22 *кал/град*.

в. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ РЕАКЦИИ РАСПАДА 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Жидкофазное разложение

В то время как 2-*трет*-алкилоксазиридины при комнатной температуре не изменяются в течение месяцев, соединения, замещенные по азоту первичными или вторичными алкильными радикалами, претерпевают медленное разложение. Через несколько недель эти соединения в своей большей части разлагаются. Степень чистоты первоначально аналитически чистых оксазиридинов снижается при хранении при комнатной температуре в течение указанного ниже времени до следующих величин, определенных иодометрическим титрованием [6]

	циклогексан-спиро-оксазиридин, N—*изо*-C_4H_9	H, *изо*-C_3H_7 — C, N—*н*-C_4H_9	H_2C, N—*н*-C_4H_9
Время:	1 мес.	2 недели	2 мес.
Степень чистоты:	32%	54%	2%

При кипячении 3-метил-2-*н*-пропил-3-изобутилоксазиридин (*39*) разлагается полностью в течение 2 *час*; температура кипения при этом снижается с 168 до 128. Были выделены метилизобутилкетон (92%) и аммиак (32%) наряду со смолообразными продуктами.

Разложение интерпретируется как цепная радикальная реакция [уравнение (35)] [6]. Дезалкилирование азота указывает на атаку по боковой цепи. Радикальная атака приводит к радикалу *40а*, который с раскрытием трехчленного цикла перегруппировывается в алкоксирадикал *40б*; последний атакует молекулу оксазиридина, продолжая тем самым цепную реакцию

$$H_3C(\textit{изо-}C_4H_9)C\langle N(-CH_2-C_2H_5)-O\rangle \ (39) \longrightarrow H_3C(\textit{изо-}C_4H_9)C\langle N(-\dot{C}H-C_2H_5)-O\rangle \ (40а) \longrightarrow$$

$$\to \underset{\text{изо-}C_4H_9\ \ O^{\bullet}}{H_3C\diagdown C \diagup N{=}CH{-}C_2H_5} \xrightarrow{39} \text{изо-}C_4H_9{-}CO{-}CH_3 \quad NH_3 \qquad (35)$$

40б

Эммонс [3] считает, что радикальная атака и раскрытие цикла происходят одновременно; это исключает промежуточное образование соединения *40а*.

Разложение оксазиридина *41* протекало аналогично [уравнение (36)]. Основным продуктом был енамин *43*, образующийся, очевидно, при отщеплении воды от промежуточного соединения *42*

$$\underset{41}{\underset{\text{изо-}C_3H_7\ \ O}{H\diagdown C \diagup N{-}CH_2{-}\text{изо-}C_3H_7}} \longrightarrow \underset{42}{\underset{\text{изо-}C_3H_7\ \ OH}{H\diagdown C \diagup N{=}CH{-}\text{изо-}C_3H_7}} \qquad (36)$$

$$\downarrow$$

$$\underset{43}{(H_3C)_2C{=}CH{-}N{=}CH{-}\text{изо-}C_3H_7}$$

Предложенный механизм объясняет, почему 2-*трет*-алкилоксазиридины не претерпевают жидкофазного разложения: у них отсутствует C—H-связь, соседняя с кольцевым азотом.

Расщепление 2-алкилоксазиридинов солями двухвалентного железа

Появление радикалов при жидкофазном расщеплении строго не доказано; кроме того, получающиеся продукты очень похожи на продукты распада, катализируемого основаниями. Известны, однако, такие реакции разложения оксазиридинового цикла, для которых радикальный механизм подтверждается образующимися продуктами превращения, например одноэлектронный переход железа(II) в железо(III) вызывает распад оксазиридинов.

2-*трет*-Бутил-3-фенилоксазиридин [*13* в уравнении (37)] быстро расщепляется водным раствором соли двухвалентного железа уже при комнатной температуре. Через 2 *час* выделяют N-*трет*-бутилбензамид. Со стехиометрическими количествами соли железа выход количественный; с 0,1 эквивалента соли железа выход составляет еще 68%. Расщепление протекает, таким образом, как цепная реакция [6].

По аналогии с разложением перекисей можно предположить, что энергетически богатая связь, а у оксазиридинов это O—N-связь, одноэлектронно разрывается ионом металла. При этом образуется алкоксильный радикал *44*, который окисляется ионом трехвалентного железа до амида кислоты

$$\underset{13}{\text{H},\ C_6H_5\text{-оксазиридин: } \overset{H\quad N—C(CH_3)_3}{\underset{C_6H_5\quad O}{C}}} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Fe^{II}} \underset{44}{\overset{H\quad NH—C(CH_3)_3}{\underset{C_6H_5\quad O^{\bullet}}{C}}} \xrightarrow{Fe^{III}}$$

$$\longrightarrow C_6H_5—CO—NH—C(CH_3)_3 \qquad (37)$$

Ход реакции в соответствии с уравнением (37) несколько отличается от механизма, предложенного Эммонсом. Эммонс предполагает, что радикал *44* окисляется до амида кислоты другой молекулой оксазиридина, при этом оксазиридин в свою очередь превращается в радикал *44*.

С оксазиридинами, получаемыми из алифатических альдегидов, например из изомасляного альдегида, реакция протекает иначе [*45*, уравнение (38)]. Образующийся при одноэлектронном раскрытии цикла радикал *46* имеет возможность отщепить относительно стабильный изопропильный радикал. При реализации этой возможности наряду с пропаном и пропеном получается N-*трет*-бутилформамид

$$\underset{45}{\overset{H\quad N—C(CH_3)_3}{\underset{изо\text{-}C_3H_7\quad O}{C}}} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Fe^{II}} \underset{46}{\overset{H\quad NH—C(CH_3)_3}{\underset{изо\text{-}C_3H_7\quad O^{\bullet}}{C}}} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} H{-}CO{-}NH{-}C(CH_3)_3 \\ \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 \\ \downarrow \\ \text{Пропан} + \text{Пропен} \end{array} \qquad (38)$$

Реакция протекает значительно сложнее, если возможна радикальная атака боковой цепи, соединенной с азотом. Разложение 2,3,3-триэтилоксазиридина (*47*) 0,2 эквивалентами соли двухвалентного железа дает этан, этилен и бутан, т. е. типичные продукты вторичных превращений этильного радикала, наряду с аммиаком (0,50 моля), диэтилкетоном (0,50 моля) и этиламидом пропионовой кислоты. Уравнения (39) и (40) дают несколько упрощенное по сравнению с приведенным в оригинальной работе [6] объяснение механизма реакции

$$\underset{47}{(C_2H_5)_2C\overset{N-CH_2-CH_3}{\underset{O}{|}}} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Fe^{II}} \underset{48}{(C_2H_5)_2C(NH{-}C_2H_5)(O^{\bullet})} \longrightarrow \cdot C_2H_5 + C_2H_5{-}CO{-}NH{-}C_2H_5 \qquad (39)$$

$$47 \xrightarrow{R^{\bullet}} \underset{49}{(C_2H_5)_2C(N{=}CH{-}CH_3)(O^{\bullet})} \xrightarrow{RH} (C_2H_5)_2CO + HN{=}CH{-}CH_3 \;(\downarrow NH_3) \qquad (40)$$

Атака оксазиридинового цикла ионом железа(II) и радикальная атака боковой цепи у атома азота — реакции конкурирующие. Атака ионом железа(II) [уравнение (39)] приводит к той же последовательности реакций, что и представленная в уравнении (38) реакция разложения, а именно — к распаду алкоксирадикала (*48*) на амид кислоты и алкильный радикал. Радикальная атака [уравнение (40)], которая может протекать через этильный радикал или алкоксирадикал *48* и *49*, приводит к последовательности реакций, которая соответствует течению жидкофазного разложения: захват водорода от другой молекулы оксазириди-

на и распад на кетон и ацетальдимин, который далее отщепляет аммиак.

Особенно интересно наблюдение, согласно которому при действии хлористого железа на соединение *47* получаются значительные количества хлористого этила. В соответствии с уравнением (41), которое приводит Эммонс [6], это превращение относится к реакциям, подробно исследованным Кохи на примере перекисей и названным им переходом лигандов [39]

$$^{\bullet}C_2H_5 + ClFe^{II} \longrightarrow C_2H_5{-}Cl + Fe^{II} \qquad (41)$$

Из спироциклического оксазиридина *33* получают при действии иона железа(II) главным образом амиды кислот [34]. Это интересный случай, когда после O—N-расщепления и следующего за ним C—C-расщепления возникает промежуточное соединение, содержащее одновременно амидную и радикальную функции [*50* в уравнении (42)]. Димеризация этого радикала приводит к *бис*-метиламиду декан-1,10-дикарбоновой кислоты (*51*)

N-CH₃ —Fe^II / H^⊕→ NH-CH₃, O· ; *33*; NH-CH₃, C=O (*50*); CO-NH-CH₃, CO-NH-CH₃ (*51*) (42)

Наряду с ним получается с выходом 20% смесь амидов кислот *52* и *53*

$CH_3{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}CH_3$ (*52*) $\qquad$ $HO{-}CH_2{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}CH_3$ (*53*)

В этом примере особенно отчетливо проявляется аналогия между оксазиридинами и перекисями. Разложение солями двухвалентного железа оксазиридина *33* [уравнение (42)] и 1-оксициклогексилгидроперекиси *54* [уравнение (43)] [40] протекает через одинаковые промежуточные ступени и с образованием сходных побочных продуктов

$$\text{54: 1-(OH)-1-(O-OH)-циклогексан} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Fe^{II}} \text{1-(OH)-1-(O}^{\bullet}\text{)-циклогексан} \rightarrow {}^{\bullet}CH_2-(CH_2)_4-COOH \rightarrow \begin{cases} HOOC-(CH_2)_{10}-COOH \\ CH_3-(CH_2)_4-COOH \\ HO-CH_2-(CH_2)_4-COOH \end{cases} \quad (43)$$

Термическая изомеризация в амиды кислот

Одной из первых реакций, проведенных с 2-алкилоксазиридинами, было термическое разложение, приводящее к амидам кислот. Это разложение описано уже в одном из первых патентов Кримма [41]. Реакция протекает однозначно, если углерод цикла имеет два одинаковых заместителя: происходит раскрытие трехчленного цикла по O—N-связи и миграция заместителя от углерода к азоту

$$H_2C\overset{N-\textit{трет}\text{-}C_8H_{17}}{\underset{O}{\diagdown}} \longrightarrow H-CO-NH-\textit{трет}\text{-}C_8H_{17} \quad (44)$$

В случае спироциклических оксазиридинов миграция заместителя приводит к расширению цикла. Оксазиридины, получаемые из циклогексанона, дают алкилпроизводные капролактама

$$\text{спиро-циклогексан-оксазиридин (N–R)} \longrightarrow \text{N-R-капролактам} \quad (45)$$

Таблица 6

Термическая изомеризация 2-алкилоксазиридинов в амиды кислот [уравнения (44)—(46)]

Алкильная группа 2-алкилоксазиридина	Температура, °С	Амид кислоты	Выход, %	Литература
2-*трет*-Октил	200	N-*трет*-Октилформамид	66	[illegible]
3-Изопропил-2-*трет*-бутил	250	N-*трет*-Бутиламид изомасляной кислоты	63	6
2-Циклогексил-3,3-пентаметилен	205	N-Циклогексил-ε-капролактам	85	[illegible]
2-Изобутил-3,3-пентаметилен	300	N-Изобутил-ε-капролактам	83	6
2-Метил-3,3-пентаметилен	300	N-Метил-ε-капролактам	88	3[illegible]
3-*н*-Пропил-2-циклогексил	200	N-Циклогексиламид *н*-масляной кислоты	37	[illegible]
		N-*н*-Пропил-N-циклогексилформамид	43	[illegible]
3-Изопропил-2-изобутил	300	N-Изобутиламид изомасляной кислоты	24	
		N-Изопропил-N-изобутилформамид	48	6
3-Метил-2-н-пропил-3-изобутил	300	N-Метил-N-*н*-пропиламид изовалериановой кислоты	43	6
		N-*н*-Пропил-N-изобутилацетамид	24	[illegible]
3-Метил-2-*н*-пропил-3-изопропил	300	N-Метил-N-*н*-пропиламид изомасляной кислоты	34	6
		N-*н*-Пропил-N-изопропилацетамид	22	6

Если углерод оксазиридинового цикла имеет два различных заместителя, то получается смесь двух амидов кисло[illegible] [уравнение (46)]. Нет простой закономерности, которая бь определяла направление миграции отдельных групп [6]

$$\text{(H)(}\textit{н}\text{-}C_3H_7\text{)C}\overset{}{<}\text{(O)(N—}C_6H_{11}\text{)} \longrightarrow \text{H—CO—N}\genfrac{}{}{0pt}{}{\textit{н}\text{-}C_3H_7}{C_6H_{11}}\ \ 43\% \;+\; \textit{н}\text{-}C_3H_7\text{—CO—NH—}C_6H_{11}\ \ 37\% \qquad (46$$

Температура 300°, при которой, как правило, работал Эммонс, была выбрана для того, чтобы исключить возможность жидкофазного расщепления. Для препаративных целей достаточно нагревания в тетралине (т. кип. 206°). В кипящем диметилформамиде (т. кип. 155°) 2-*н*-октилоксазиридин перегруппировывается за 15 *час* [16].

О механизме образования амидов кислот могут быть высказаны только предположения. Гомолитическое O—N-расщепление с последующей миграцией алкила, приводящее к бирадикалу [уравнение (47)] [6], более вероятно, чем предложенная позднее синхронная реакция [3], чрезвычайно неблагоприятная в стереоэлектронном отношении.

$$\mathrm{RR'C(-O-)N{-}R''} \longrightarrow \mathrm{RR'C(O^{\bullet})N^{\bullet}{-}R''} \longrightarrow \mathrm{R{-}CO{-}N(R')R''} \qquad (47)$$

II. 2-АРИЛОКСАЗИРИДИНЫ

1. СИНТЕЗЫ И ПОПЫТКИ СИНТЕЗОВ

Оксазиридины, имеющие у азота арильные радикалы, гораздо менее стабильны, чем алкилзамещенные оксазиридины. В большинстве своем они неустойчивы даже при комнатной температуре и, по-видимому, более чувствительны к действию кислот, чем N-алкилоксазиридины. Попытки синтеза этих соединений надкислотным способом из оснований Шиффа алифатических кетонов были успешными лишь в нескольких случаях. Карбоновые кислоты, образующиеся при этом из надкислот, нейтрализовали добавлением оснований. Кримм [7] получил из анила циклогексанона кристаллический 2-фенил-3,3-пентаметиленоксазиридин [55, уравнение (48)] с выходом 80%. Соответствующее соединение было синтезировано из анила 4-метилциклогексанона.

$$\text{(цикло-}C_6H_{10})\!=\!N{-}C_6H_5 \xrightarrow{CH_3{-}CO{-}OOH} \text{(цикло-}C_5H_{10})C(-O-)N{-}C_6H_5 \qquad (48)$$

55

п-Хлорсоединение *56* образуется с выходом 92% из основания Шиффа и надуксусной кислоты при температуре ниже —10°.

Дальнейшее превращение 2-арил-3, 3-диалкилоксазиридинов такого типа заключается в перегруппировке в лактамы [уравнение (49)]. Эта перегруппировка, которая в случае N-алкилированных оксазиридинов требует температур порядка 250—300°, для 2-арилоксазиридинов в большинстве случаев происходит спонтанно уже при комнатной температуре.

В препаративных целях Кримм проводил эту реакцию нагреванием оксазиридинов в ксилоле. При этом оксазиридин *56* давал с 90%-ным выходом N-*п*-хлорфенил-ε-капролактам [уравнение (49)]

$N-C_6H_4-Cl$ (49) → $N-C_6H_4-Cl$

56 *57*

В тех же условиях оксазиридин *55* образовывал с выходом 77% N-фенил-ε-капролактам; аналогичное соединение циклопентанона при получении сразу превращается в N-фенил-δ-валеролактам (*57*) с выходом 31%.

2,3-Диарилоксазиридины нельзя получить надкислотным методом. Из анила *п*-нитробензальдегида и надуксусной кислоты получается лишь амид кислоты [23]

$$п\text{-}NO_2-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_5 \longrightarrow п\text{-}NO_2-C_6H_4-CO-NH-C_6H_5 \quad (50)$$

Точно так же попытки Падвы [8, 38] синтезировать оксазиридины из анила (*58*) или *п*-метоксианила бензила при взаимодействии с надкислотами окончились неудачей: им были выделены только дибензоильные производные ароматического амина [уравнение (51)]. Таким образом, очевидно, в этом случае имеет место перегруппировка, аналогичная той, которую претерпевает (при более высокой температуре) выделенное ранее N-циклогексильное соединение (*59* с N-циклогексилом вместо N-фенила) [уравнение (34)].

$$C_6H_5(C_6H_5CO)C{=}N{-}C_6H_5 \rightarrow \left[C_6H_5(C_6H_5CO)\overset{\;}{C}\langle N(C_6H_5)O \rangle \right] \rightarrow$$

58 59

$$\rightarrow (C_6H_5{-}CO)_2N{-}C_6H_5 \qquad (51)$$

2. ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ N-АРИЛНИТРОНОВ

Открытие оксазиридинов — изомеров нитронов и их легкое превращение в амиды кислот позволили объяснить давно известную реакцию фотоизомеризации N-арилнитронов в амиды кислот. Впервые это превращение наблюдал Алессандри почти 50 лет назад [42]. Им обнаружено, что α,N-дифенилнитрон (*60*) на солнечном свету образует наряду с другими продуктами бензанилид

$$C_6H_5{-}CH{=}\overset{\oplus}{N}(C_6H_5){-}O^{\ominus} \xrightarrow{h\nu} C_6H_5{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 \qquad (52)$$

60

Более новыми примерами [43] является изомеризация производного акридина *61* [44] или трифенилнитрона (*62*) [45]

$$\text{9-акридинил}{-}CH{=}\overset{\oplus}{N}(O^{\ominus}){-}C_6H_5 \rightarrow \text{9-акридинил}{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 \qquad (53)$$

61

$$(C_6H_5)_2C{=}\overset{\oplus}{N}(C_6H_5){-}O^{\ominus} \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}N(C_6H_5)_2 \qquad (54)$$

62

Так как в ходе этой реакции разрываются многие связи и образуются новые, выделение промежуточного соединения, уже содержащего С—О-связь, могло бы очень облегчить понимание механизма реакции. Поэтому сразу же после открытия оксазиридинов многими авторами были высказаны предположения, что первичными продуктами фотолиза как раз являются оксазиридины. Кренке [46] объяснял фотоизомеризацию нитрона *63* в диацилимид *65* промежуточным образованием оксазиридина *64*. Последующее превращение оксазиридина — О—N-расщепление трехчленного цикла и миграция ацила от углерода к азоту [уравнение (55)] — соответствует перегруппировке, осуществленной позднее Падвой [8, 38] на примере стабильного N-алкильного соединения, соответствующего оксазиридину *64* [уравнение (34)].

$$\mathrm{H(C_6H_5{-}CO)C{=}\overset{\oplus}{N}(O^{\ominus}){-}C_6H_4{-}\mathit{n}{-}N(CH_3)_2}\quad \textit{63}\ \xrightarrow{h\nu}\ \mathrm{H(C_6H_5{-}CO)\underset{O}{C{-}N}{-}C_6H_4{-}\mathit{n}{-}N(CH_3)_2}\quad \textit{64}\ \longrightarrow\ \mathrm{(H{-}CO)(C_6H_5{-}CO)N{-}C_6H_4{-}\mathit{n}{-}N(CH_3)_2}\quad \textit{65} \qquad (55)$$

$$\mathrm{\mathit{n}{-}R{-}C_6H_4{-}CH{=}\overset{\oplus}{N}(C_6H_5){-}O^{\ominus}}\quad \textit{66}$$

Образование оксазиридинов в качестве промежуточных продуктов было предложено также Камле и Капланом [47]. Они смогли показать, что фотохимическое превращение — общая реакция нитронов. Так, столь различные соединения, как α, N-дифенилнитрон (*66*, R=H), его *n*-нитро- и его *n*-метоксипроизводные быстро превращаются при облучении в метиловом спирте. Предполагалось, что первоначально образуются оксазиридины, однако растворы содержали продукты дальнейших превращений [24].

Предполагаемая нитрон-оксазиридиновая перегруппировка была экспериментально подтверждена Сплиттером и Кэльвином годом позднее. Они показали, что нитроны, содержащие у азота алифатические заместители, при облучении дают оксазиридины, которые могут быть выделены в чистом виде [23]. В опытах с арилзамещенными соединениями были получены растворы 2-арилоксазиридинов, которые вследствие склонности к разложению в чистом виде выделены не были. В более поздней статье авторы [24] сообщают о более детальных исследованиях растворов 2,3-диарилоксазиридинов. Выделить последние все же еще не удалось.

Сведения о некоторых 2,3-диарилоксазиридинах были приведены в отдельных публикациях, которые появились в период между выходом в свет предварительной и подробной статей Сплиттера и Кэльвина. Шиндо и Умезава [25] наблюдали при облучении α-дифенилнитрона (*60*) появление в ИК-спектре полосы поглощения при 1247 *см*$^{-1}$, которую они приписали 2,3-дифенилоксазиридину (*67*). Они указывали на то, что последующие реакции 2,3-дифенилоксазиридина могут также инициироваться светом. При облучении *67* в метиловом спирте выделен бензальдегид, нитрозобензол, бензальанилин и следы бензанилида

$$\underset{67}{\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\overset{\text{O}}{-}\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CHO \\ C_6H_5-NO \\ C_6H_5-CH{=}N-C_6H_5 \\ C_6H_5-CO-NH-C_6H_5 \end{matrix} \qquad (56)$$

Шинзава и Танака облучали α,N-дифенилнитрон в циклогексане светом с длиной волны 3130 Å. Они смогли доказать образование 2,3-дифенилоксазиридина (*67*) иодометрически, а также методами УФ- и ИК-спектроскопии [48]. Квантовый выход составлял в циклогексане 0,28, в этиловом спирте 0,18 и не зависел от продолжительности облучения, концентрации, температуры и присутствия кислорода. Для реакции разложения 2,3-дифенилоксазиридина (*67*) в циклогексане было найдено $E_a = 25{,}9$ *ккал* и $A = 2{,}9 \cdot 10^{11}$ *сек*$^{-1}$.

Сплиттер и Кэльвин начали подробную публикацию своих исследований об оксазиридинах. Первое их сообще-

ние касается изомеризации α,N-диарилнитронов, УФ-спектров и реакций разложения 2,3-диарилоксазиридинов [24].

3. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 2,3-ДИАРИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Облучением альдонитронов в различных растворителях Сплиттер и Кэльвин получили ряд 2,3-диарилоксазиридинов и исследовали их в растворах. Они следили за тем, чтобы избыточное облучение не вызвало последующих превращений. Для установления оксазиридиновой структуры были сняты УФ-спектры, которые сравнивали, в частности, со спектрами изомерных нитронов и сходнозамещенных эпокисей.

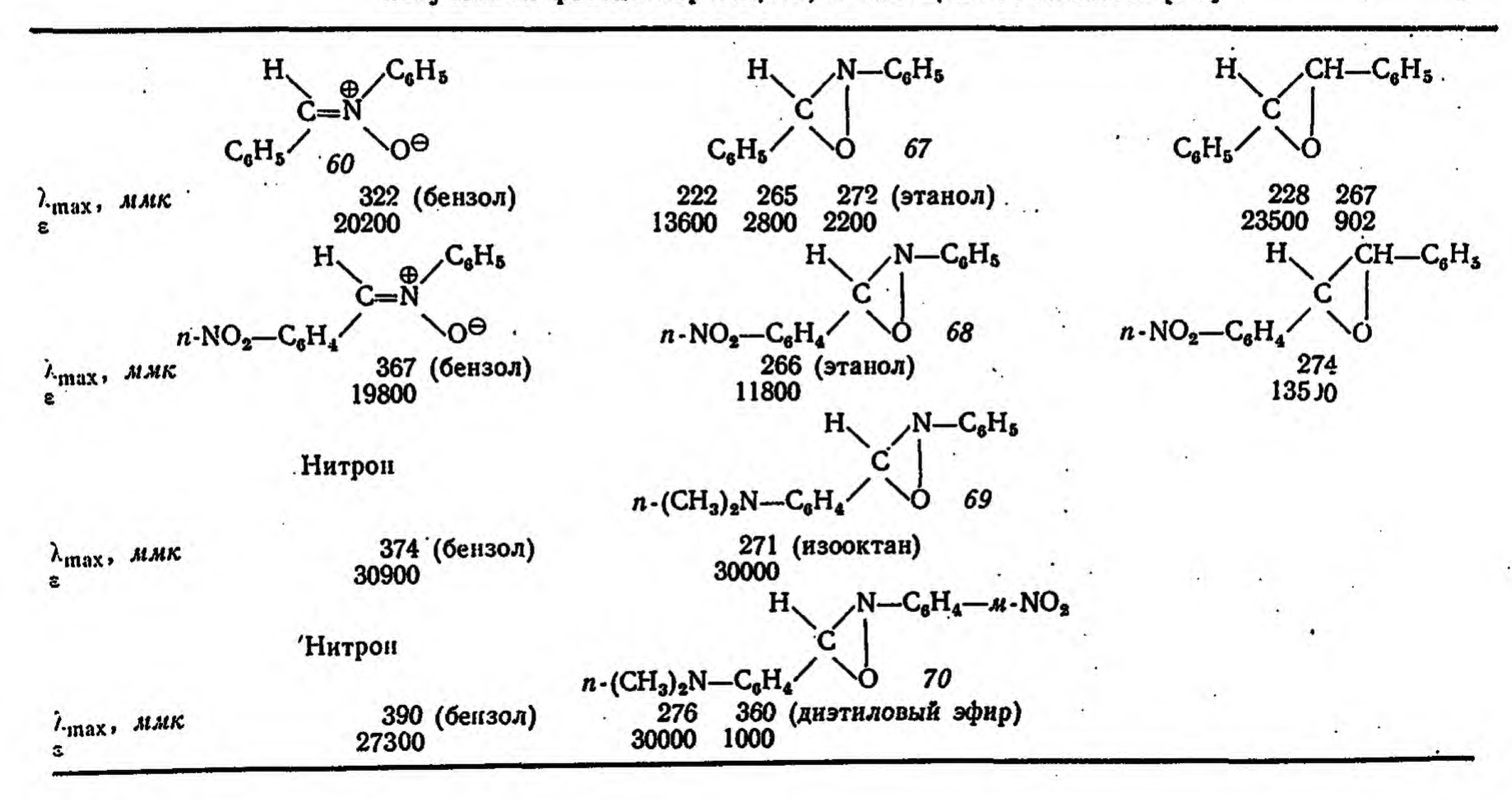
Были изучены УФ-спектры 2,3-диарилоксазиридинов, у которых арильный радикал в положении 3 содержал в *пара*-положении нитрогруппу или диметиламиногруппу, а арильный радикал в положении 2 имел *м*-нитрогруппу. УФ-спектры 2,3-диарилоксазиридинов *67—70*, как и следует ожидать, сильно отличаются от спектров изомерных нитронов и, напротив, имеют большое сходство со спектрами соответственно замещенных эпокисей (табл. 7).

Спектры поглощения 2,3-диарилоксазиридинов по положению и интенсивности максимумов согласуются со спектрами соответственно замещенных эпокисей. И в тех, и в других наблюдается одинаковый батохромный сдвиг при переходе от 2-алкил- к 2-арилсоединениям. Сравнение интенсивностей полос поглощения 2,3-дифенилоксазиридина (*67*) и анилина в области 250 *ммк* указывает на небольшое сопряжение в оксазиридинах между фенильной группой и неподеленными электронами азота, что объясняется неблагоприятным пространственным расположением трехчленного цикла. Из сравнения УФ-спектров 2-фенил- и 2-алкилоксазиридинов видно, что первые более сильно поглощают в области 210—230 *ммк*; это говорит об участии в этом поглощении системы электронов фенил—N—O. Наконец, слабое поглощение 2,3-диарилоксазиридинов в длинноволновой области, которое отсутствует у эпокисей, но сходно с соответствующим поглощением нитронов, объясняется взаимодействием двух арильных групп.

Полоса поглощения оксазиридинов в коротковолновой области претерпевает в этиловом спирте сдвиг в красную

Таблица 7

Максимумы УФ-поглощения α, N-диарилнитронов, 2,3-диарилоксазиридинов, полученных фотоизомеризацией, и замещенных эпокисей [24]



	Нитрон	Оксазиридин	Эпокись
	H, C_6H_5—C=$\overset{\oplus}{N}$(C_6H_5)—$O^{\ominus}$ *60*	H, C_6H_5—C(O)—N—C_6H_5 *67*	H, C_6H_5—C(O)—CH—C_6H_5
λ_{max}, *ммк*	322 (бензол)	222 265 272 (этанол)	228 267
ε	20200	13600 2800 2200	23500 902
	H, *n*-NO_2—C_6H_4—C=$\overset{\oplus}{N}$(C_6H_5)—$O^{\ominus}$	H, *n*-NO_2—C_6H_4—C(O)—N—C_6H_5 *68*	H, *n*-NO_2—C_6H_4—C(O)—CH—C_6H_5
λ_{max}, *ммк*	367 (бензол)	266 (этанол)	274
ε	19800	11800	13500
	Нитрон	H, *n*-$(CH_3)_2N$—C_6H_4—C(O)—N—C_6H_5 *69*	
λ_{max}, *ммк*	374 (бензол)	271 (изооктан)	
ε	30900	30000	
	Нитрон	H, *n*-$(CH_3)_2N$—C_6H_4—C(O)—N—C_6H_4—*м*-NO_2 *70*	
λ_{max}, *ммк*	390 (бензол)	276 360 (диэтиловый эфир)	
ε	27300	30000 1000	

область спектра, что указывает на увеличение электронной плотности на кислороде в возбужденном состоянии.

4. РЕАКЦИИ 2,3-ДИАРИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Наиболее надежным доказательством наличия оксазиридинов в реакционной смеси, полученной при фотоизомеризации, является способность к окислению иодидов. Растворы соединений *67* и *68* в этиловом спирте выделяют 72—75% количества иода, рассчитанного на полное образование оксазиридина. В то же время оксазиридины *69* и *70*, содержащие диметиламинную группу, в этиловом спирте настолько неустойчивы, что их образование не удается доказать с помощью реакции окисления иодида.

2,3-Диарилоксазиридины переходят более или менее полно в изомерные амиды кислот; с этим процессом конкурируют миграция арила, приводящая к замещенным формамидам [уравнение (57)], и миграция водорода, в результате которой получаются замещенные бензамиды [уравнение (58)]

$$H{-}CO{-}N(C_6H_5)_2 \quad (57)$$

69%

$$\underset{67}{\text{H(C}_6\text{H}_5\text{)C}\overset{\text{N—C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{O}}{|}}} \rightarrow (57), (58)$$

$$C_6H_5{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 \quad (58)$$

11%

При наличии подходящих заместителей 2,3-диарилоксазиридины снова превращаются в нитроны. Так, для оксазиридина *70* образование нитрона является основной реакцией

$$\underset{70}{п\text{-}(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}\overset{H}{C}{<}(N{-}C_6H_4{-}м\text{-}NO_2)(O)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \quad \begin{matrix} H \\ n\text{-}(CH_3)_2N{-}C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C{=}\overset{\oplus}{N} \begin{matrix} C_6H_4{-}м\text{-}NO_2 \\ O^{\ominus} \end{matrix} \qquad (59)$$

Наконец, могут быть обнаружены также продукты гидролиза — альдегид и арилгидроксиламин [уравнение (60)]. При добавлении воды значение этой реакции относительно других превращений возрастает, но она не может быть полностью исключена даже при самом тщательном удалении воды.

$$\begin{matrix} H \\ Ar \end{matrix} \!\!> C \begin{matrix} N{-}Ar' \\ | \\ O \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} Ar{-}CHO \\ Ar'{-}NHOH \end{matrix} \qquad (60)$$

Данные табл. 8 показывают относительное значение отдельных реакций, полупериод их превращения и зависимость от растворителя. Результаты в бензоле, ацетоне и изооктане качественно одинаковы, в этиловом спирте, напротив, сильно отличаются.

Сплиттер и Кэльвин объясняют результаты распада 2,3-диарилоксазиридинов полярным расщеплением связей. Расщепление как связи O — N, так и связи C — O приводит к образованию отрицательного заряда на атоме кислорода. Поэтому нитрогруппа арильного радикала, находящегося в положении 3 (*68*), ускоряет расщепление примерно в два раза. Разрыв связи O—N создает дробный положительный заряд на атоме азота, O—C-расщепление — дробный положительный заряд на атоме углерода. Поэтому арильные радикалы у атомов N и C вследствие их способности стабилизировать положительные заряды ускоряют оба типа расщепления. Это объясняет значительно повышенную склонность к разложению 2,3-диарилоксазиридинов по сравнению с алкилзамещенными оксазиридинами. Способность к стабилизации положительных зарядов очень велика у *п*-диметиламиновой группы, у фенильного радикала — достаточно велика, а у нитрофенильного — мала. Поэтому образование нитрона наблюдается лишь для оксазиридинов, полученных из *п*-диметиламинобензальдегида (*69* и *70*). Но только у соединения *70* образование нитрона — главная

Таблица 8

Результаты разложения 2,3-диарилоксазиридинов [24] при 25°

H, Ar — C — N—Ar', O (кольцо C—N—O)	Растворитель	Полупериод превращения, *час*	Количество, %			
			замещ. бензамид	замещ. формамид	нитрон	альдегид
67 Ar = C_6H_5, Ar' = C_6H_5	Бензол	66	74	—	Следы	10
	Этиловый спирт	2	11	69	Следы	19
68 Ar = *п*-NO_2—C_6H_4, Ar' = C_6H_5	Бензол	48	72	—	—	23
	Этиловый спирт	1	31	19	—	39
69 Ar = *п*-$(CH_3)_2N$—C_6H_4, Ar' = C_6H_5	Бензол	10	38	43	14	Следы
	Этиловый спирт	2 *сек*	—	86	4	5
70 Ar = *п*-$(CH_3)_2N$—C_6H_4, Ar' = *м*-NO_2—C_6H_4	Бензол	1,5	12	—	84	Следы
	Этиловый спирт	5 *сек*	—	5	94	—

реакция, так как нитрогруппа в арильном радикале при атоме N препятствует O—N-расщеплению.

Относительное значение каждой из конкурирующих реакций образования двух амидов кислот меняется при изменении растворителя. При переходе от бензола к этиловому спирту всегда увеличивается вклад реакции, связанной с миграцией арила [уравнение (57)]. Поэтому при миграции арильного радикала следует учитывать участие соседних групп в раскрытии кольца. Известны аналогичные перегруппировки, в которых степень миграции арила зависит от растворителя [49]. В противоположность этому миграция H [уравнение (58)] меньше зависит от раствори-

теля. Поэтому, несмотря на неблагоприятные стерические предпосылки, принимается во внимание и многоцентровая реакция.

III. НЕЗАМЕЩЕННЫЕ У АЗОТА ОКСАЗИРИДИНЫ (ИЗОКСИМЫ)

В отличие от других азотсодержащих трехчленных циклов, таких, как этиленимины или диазиридины, свойства оксазиридинов чрезвычайно сильно зависят от заместителей при азоте цикла. Особенно отчетливо это различие проявляется при сравнении 2-алкилоксазиридинов с незамещенными у азота оксазиридинами. Большинство реакций незамещенных оксазиридинов не имеет аналогии с реакциями N-алкилированных соединений. Чтобы подчеркнуть уже в названии различие этих двух типов соединений, незамещенные по азоту оксазиридины названы в этом разделе «изоксимами». Это указывает на связь с исходным карбонильным соединением и, кроме того, на изомерию с оксимами.

1. СИНТЕЗЫ ИЗОКСИМОВ; ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРУКТУРЫ

В 1961 г. Оме [50] установил, что аминирование кетонов приводит не только к 2-алкилоксазиридинам, но и к незамещенным по азоту соединениям. Щелочной раствор гидроксиламин-О-сульфокислоты дает при взаимодействии с циклогексаном вещество, растворимое в эфире и обладающее сильным окисляющим действием; предположили, что образуется пентаметиленоксазиридин (изоксим циклогексанона, *71*). Вследствие большой неустойчивости, превосходящей во много десятков раз неустойчивость 2-алкилоксазиридинов, это вещество выделить в чистом виде не смогли

$$C_6H_{10}{=}O \xrightarrow{NH_2{-}OSO_3H;\ NaOH} \text{(спиро-оксазиридин: }C_5H_{10}C(NH)O\text{)} \qquad (61)$$

71

Не удалось получить соединение *71* в чистом виде и позднее. Но выход *71* был увеличен до 50%. Реакцию, соответствующую уравнению (61), проводили в присутствии

органического растворителя, чем исключалась возможность последующего воздействия едкого натра на образующийся оксазиридин. Так появилась возможность изучить новый класс соединений [51].

В чистом виде удалось получить изоксим бутанона (*72*), при проведении реакции в тех же условиях выход составляет 30%. Соединение (*72*) перегоняется в вакууме при комнатной температуре [52]. Соответствующее соединение (*73*) из бензальдегида может быть получено в эфирном растворе. Выход составляет приблизительно 30% [53].

CH_3, C_2H_5 — C(NH–O)   H, C_6H_5 — C(NH–O)

72   *73*

Пробные опыты показали, что оксазиридины образуются из ацетона, пентанона-2, диацетонового спирта, гептанона и аллилацетона с выходами 10—15% [54]. Но реакция не протекала с формальдегидом, алифатическими альдегидами, ацетофеноном и бензофеноном. Как будет показано в разделе, посвященном диазиридинам, неразветвленные алифатические кетоны и циклогексанон особенно склонны к образованию трехчленного цикла. В этих случаях образование изоксимов может конкурировать с очень быстрыми последующими реакциями.

Образование оксазиридинов целесообразнее рассматривать как внутримолекулярное аминирование кислорода в промежуточном соединении *75*. Так как аминирование является внутримолекулярным, то оно протекает особенно быстро. Реакция гидроксиламина-О-сульфокислоты (*74*) со щелочью при добавлении циклогексанона подавляется протекающей в 1000 раз быстрее внутримолекулярной реакцией промежуточного соединения (*75*) [52]. Соотношение скоростей двух реакций аминирования, наверное, значительно больше, так как лишь часть гидроксиламин-О-сульфокислоты присоединяется к кетону.

$HO^{\ominus}$ NH_2—$OSO_3^{\ominus}$ → HO—NH_2 **74**

$O^{\ominus}$ NH—$OSO_3^{\ominus}$ **75**

Соотношение скоростей имеет решающее значение для механизма образования трехчленного цикла. Оно указывает на участие кетона в стадии, которая определяет скорость образования трехчленного цикла; поэтому возможность предварительного необратимого распада гидроксиламин-О-сульфокислоты следует исключить. Маловероятный обратимый распад гидроксиламин-О-сульфокислоты также должен быть исключен, ибо при неполном распаде в присутствии меченого сульфата не было обнаружено метки [52]. На основании этого можно сделать вывод, что образование изоксима не может быть реакцией, включающей промежуточное образование нитрена.

Аналогичные соотношения наблюдаются и при щелочном разложении хлорамина. С избытком 1 н. едкого натра хлорамин реагирует при 27°; полупериод превращения — около 3 *час* [55]. В присутствии циклогексанона половина хлорамина при 0° исчезает уже через 1 *мин*. Экстракцией эфиром удается выделить изоксим циклогексанона (*71*) с выходом 42% [34]

$$\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{O} \xrightarrow{NH_2Cl;\ NaOH} \text{C}_6\text{H}_{10}\langle^{NH}_{O} \quad (62)$$

71

И в этом случае добавление кетона ускоряет реакцию примерно в 1000 раз (если учитывать разницу в температурах). Представляет интерес сравнение скорости образования соединений *71* со скоростью образования его N-метильного производного из циклогексанона и N-хлорметиламина [уравнение (12)] [22]. При работе с препаративными количествами веществ соединение *71* образуется в 150 раз быстрее, чем его N-метильное производное.

Недавно [17] был предложен другой способ синтеза изоксима циклогексанона (*71*). Это соединение образуется с выходом 18% при озонировании бисциклогексилидена в

присутствии аммиака. Промежуточным соединением является аминогидроперекись *76*.

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{=C}_6\text{H}_{10} \xrightarrow{O_3;\ NH_3} \text{C}_6\text{H}_{10}(NH_2)(OOH)\ (76) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}(NH)O\ (71) \qquad (63)$$

Некоторые свойства и реакции изоксимов такие же, как свойства и реакции 2-алкилоксазиридинов. Все изоксимы обладают характерным неприятным запахом оксазиридинов. Порядок основности обоих типов оксазиридинов примерно одинаков. Для изоксима циклогексанона коэффициент распределения между эфиром и водой равен 8, между эфиром и 2 н. серной кислотой — 2, между эфиром и 6 н. серной кислотой — 0,32 [53]. В 2 н. серной кислоте изоксим приблизительно наполовину протонирован; основность его несколько меньше, чем основность простых амидов кислот [56].

В сильных минеральных кислотах изоксимы гидролизуются до кетона и гидроксиламина при комнатной температуре; полупериод превращения — несколько часов [уравнение (64)]. Скорость гидролиза такого же порядка, что и скорость гидролиза 2-алкилоксазиридинов.

$$\text{C}_6\text{H}_{10}(NH)O \xrightarrow{H_2SO_4} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{=O} + NH_2OH \qquad (64)$$

$$\text{C}_6\text{H}_{10}(NH)O \xrightarrow{2I^{\ominus} + 3H^{\oplus}} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{=O} + {}^{\oplus}NH_4 + I_2 \qquad (65)$$

Восстановление 2-алкилоксазиридинов и изоксимов иодидом в кислом растворе протекает совершенно аналогично: образуются кетон и аммиак и выделяются два эквивалента иода [уравнение (65)] [51].

Изоксимы так же, как и 2-алкилоксазиридины, относительно устойчивы в инертных растворителях. Эфирные растворы изоксима циклогексанона не изменяются при 0°

в течение нескольких недель; бензольные растворы нечувствительны к многочасовому кипячению [53].

Прямую связь изоксимов с 2-алкилоксазиридинами удалось показать при помощи реакции алкилирования: из соединения *71* и *трет*-бутилбромида был получен 2-*трет*-бутил-3,3-пентаметиленоксазиридин

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\!<\!\text{(NH–O)} \xrightarrow{(CH_3)_3C-Br} \text{C}_6\text{H}_{10}\!<\!\text{(N–C(CH}_3)_3\text{–O)} \quad (66)$$

Этим была подтверждена оксазиридиновая структура изоксима, напрашивающаяся уже из сходства методов синтеза.

Малая чувствительность к кислотам позволяет проводить алкилирование даже в кислой среде. Изоксим циклогексанона конденсируется с диметилмочевиной, образуя бифункциональный оксазиридин *77* [52]

$$2\ \text{C}_6\text{H}_{10}\!<\!\text{(NH–O)} + HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH \xrightarrow{H^{\oplus}}$$

$$\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\!<\!\text{(O–N)}-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-\text{(N–O)}\!>\!\text{C}_6\text{H}_{10} \quad (67)$$

77

Наконец, взаимодействие соединения *71* с солями двухвалентного железа протекает аналогично реакции соответствующего 2-метильного производного. При одноэлектронном раскрытии обоих циклов в соединении *71* и последующей димеризации получается диамид декан-1,10-дикарбоновой кислоты. Выход составляет лишь 11% от теоретического

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\!<\!\text{(NH–O)} \xrightarrow{Fe^{II}} H_2N-CO-(CH_2)_{10}-CO-NH_2 \quad (68)$$

2. РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ ИЗОКСИМОВ

Рассмотренные реакции изоксимов можно было предвидеть после исследования свойств 2-алкилоксазиридинов; они позволяют безошибочно отнести изоксимы к классу оксазиридинов. Но для изоксимов характерен ряд реакций, которые не имеют аналогий у N-алкилированных соединений. Изоксимы проявляют чрезвычайно сильную тенденцию отдавать свой азот другим молекулам. В большинстве случаев эти реакции аминирования заключаются в нуклеофильной атаке реагентом NH-группы изоксима. Так, например, при действии метилата на изоксим циклогексанона (*71*) с образованием новой O—H-связи получается производное O-метилгидроксиламина (*78*) [57]

$CH_3-O^{\ominus}$ + HN—O (*71*) →(69)→ N—OCH_3 (*78*)

CH_3-OH + HN—$\overset{\oplus}{O}H$ →(70)→ *78*

В условиях кислотного катализа аминирование удается реже. Изоксим, у которого при протонировании реакционная способность повышается, может аминировать слабо нуклеофильные компоненты, такие, как метиловый спирт [уравнение (70)]. Гидролиз изоксима до гидроксиламина в кислой среде так же, по-видимому, частично протекает, как аминирование воды. Гидролиз в воде, меченной ^{18}O, приводит к гидроксиламину, содержащему некоторое количество меченого кислорода [58].

Аминирование анилина не требует кислотного катализа. Изоксим бутанона (*72*) отдает в эфирном растворе NH-группу анилину. При этом получается фенилгидразин с выходом 22%.

$$C_6H_5-NH_2 + \underset{72}{HN\!-\!O\!-\!C(H_3C)(C_2H_5)} \longrightarrow C_6H_5-NH-NH_2 + CH_3-CO-C_2H_5 \qquad (71)$$

Значительно более гладко протекает реакция аминирования алифатических оснований Шиффа [52]. Из *н*-пропилиденциклогексиламина (*79*) и изоксима циклогексанона получается диазиридин *80* с выходом 80%. Его гидролиз до циклогексилгидразина доказывает возникновение N—N-связи

$$C_2H_5{-}CH{=}N{-}C_6H_{11}\ (79) + \text{изоксим циклогексанона} \longrightarrow \text{диазиридин (80): } C(H)(C_2H_5){-}NH{-}N{-}C_6H_{11} \longrightarrow C_6H_{11}{-}NH{-}NH_2 \quad (72)$$

При катализе сильными основаниями азот амидов кислот также может аминироваться. Форманилид (*81*) реагирует в присутствии этилата натрия с изоксимом бензальдегида, образуя фенилгидразон бензальдегида с выходом 59% [53]

$$\text{изоксим бензальдегида } (C_6H_5, H) + {}^{\ominus}N(CHO){-}C_6H_5\ (81) \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5 \quad (73)$$

Формильная группа элиминирует в виде этилформиата.

Неожиданным является образование фенилгидразона бензальдегида при разложении изоксима бензальдегида (*73*) спиртовым раствором этилата в отсутствие второго компонента [уравнение (74)] [53]. Основным продуктом этой реакции, как и следовало ожидать, является О-этиловый эфир бензальдоксима (*82*); в качестве третьего продукта получается бензамид.

В то время как появление соединения *82* — продукта аминирования этилата — понятно, удивляет образование двух других веществ. Так как фенилгидразон бензальдегида может быть синтезирован согласно уравнению (73) из форманилида, по-видимому, изоксим бензальдегида (*73*) при основном катализе сначала перегруппировывается в

изомерные амиды кислот — бензамид и форманилид (*81*). Последний затем аминируется дальше.

$$\text{H(C}_3\text{H}_5\text{)C(NH)O } (73) \xrightarrow{C_2H_5O^\ominus} \begin{cases} C_5H_5{-}CH{=}N{-}OC_2H_5 \quad 22\% \quad (82) \\ C_6H_5{-}CONH_2 \quad (13\%) \\ 81 \longrightarrow C_3H_5{-}CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5 \quad (8\%) \end{cases} \qquad (74)$$

Особенно наглядно проявляется тенденция к аминированию у изоксима циклогексанона (*71*) при его синтезе. В отсутствие реагентов, способных к аминированию, в определенных условиях аминируется соединение (*75*), являющееся промежуточным при получении изоксима (*71*). При элиминировании сульфат-иона возникает N—N-связь и образуется 1,1′-диоксиазоциклогексан (*83*) [59]. Кристаллическое соединение *83* является основным продуктом, если при синтезе изоксима циклогексанона не применяется органический растворитель, извлекающий соединения с трехчленным циклом из водной среды

$$71 + 75\ (\ominus N(OSO_3^\ominus)\text{-}C(OH)\text{-циклогексан}) \longrightarrow 83\ (HO\text{-}C_6H_{10}\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_{10}\text{-}OH) \qquad (75)$$

Выход азосоединения *83* [уравнение (75)] составляет около 40%, считая на гидроксиламин-O-сульфокислоту. Если исходить из хлорамина, выход составляет 33% [60]. Соединение *83*, будучи полуаминалем диимина, очень неустойчиво; в присутствии небольших количеств кислоты или основания оно распадается на циклогексанон и диимин, образование которого подтверждается его восстановительными свойствами [61].

Хотя соединение *83* имеет удвоенную брутто-формулу изоксима, до сих пор нет доказательств того, что это соединение можно получить непосредственной димеризацией изоксима. При попытках димеризации всегда наблюдали

наряду с исходным изоксимом лишь присутствие кетона и гидроксиламин-О-сульфокислоты или хлорамина. Поэтому соединение *83* не является промежуточным соединением при щелочном разложении изоксима циклогексанона.

Изоксим циклогексанона быстро разлагается уже гидроксилсодержащим растворителем. В то время как в эфире этот изоксим сохраняется без разложения в течение недель, в этиловом спирте он распадается при комнатной температуре в течение нескольких минут. Особенно чувствительно соединение *71* к водному раствору едкого натра. При обработке раствора соединения *71* в толуоле 2 н. едким натром получают циклогексанон, азот и аммиак наряду с небольшими количествами гидразина и гидроксиламина [53]

$$\underset{71}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{(NH–O)}} \xrightarrow{\ominus\text{OH}} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{=O} \quad \begin{matrix} N_2 & NH_2OH & N_2H_4 & NH_3 \\ 69\% & 1{,}5\% & 5\% & 21\% \end{matrix} \qquad (76)$$

Образование азота и аммиака в качестве основных продуктов указывает на то, что распад протекает таким же путем, что и распад таких аминирующих средств, как хлорамин и гидроксиламин-О-сульфокислота [62]. Наблюдаемый распад гидроксиламин-О-сульфокислоты с образованием 1 моля азота и 1 моля аммиака можно изобразить тремя последовательными стадиями аминирования

$$HO^{\ominus} \xrightarrow{NH_2-X} HO-NH_2 \xrightarrow{NH_2-X} HN{=}NH \xrightarrow{NH_2-X} N{\equiv}N + NH_3 \qquad (77)$$

Причем третий акт аминирования в свою очередь может быть представлен двумя последовательными реакциями согласно уравнениям (78) и (79)

$$2HN{=}NH \rightarrow N_2H_4 + N_2 \qquad (78)$$

$$N_2H_4 + NH_2-X \rightarrow HN{=}NH + NH_3 \qquad (79)$$

$$\overline{HN{=}NH + NH_2-X \rightarrow N_2 + NH_3}$$

Если применить уравнение (76) к реакциям щелочного разложения изоксима циклогексанона, то видно, что взаимодействие начинается с атаки ионом гидроксила NH-группы изоксима, что вполне вероятно по аналогии с другими

реакциями аминирования изоксима. Образование гидроксиламина и гидразина при разложении изоксима согласуется с разложением по уравнениям (77) —(79). Напротив, доказать появление диимина как промежуточного соединения согласно уравнению (79) не удалось. Распадающийся в щелочных условиях изоксим циклогексанона не проявляет восстанавливающего действия по отношению к кратным связям.

Представляет интерес появление гидроксиламина при щелочном разложении изоксима *71*. Были предприняты попытки доказать (путем добавления кетона) образование гидроксиламина, который должен быть, по предположениям, первичным продуктом щелочного разложения хлорамина. Например, Мак Кой [63] выделил при щелочном разложении хлорамина в присутствии циклогексанона с небольшим выходом оксим циклогексанона. Можно предположить, что гидроксиламин образуется из изоксима, так как при получении изоксима хлорамин реагирует в 1000 раз быстрее, чем при взаимодействии с гидроксил-ионом.

В реакционной смеси, состоящей из хлорамина и щелочи, Энбер и Ягель [55] при помощи монооксима диацетила и соли никеля доказали наличие 2—5% гидроксиламина. При попытке уловить гидроксиламин во время реакции они сделали удивительное наблюдение, что диоксим образуется в двадцать раз быстрее, чем это следовало ожидать на основании известной скорости образования гидроксиламина из хлорамина и щелочи. Они предположили взаимодействие между карбонильной группой и хлорамином, которое подробнее не описали. Это наблюдение можно было бы объяснить, если принять, что реакция протекает через промежуточную стадию образования изоксима.

Термическое разложение изоксимов исследовано мало. Изоксим циклогексанона (*71*) в отсутствие растворителей столь нестабилен, что еще не удалось получить растворы с содержанием его выше 80% [53]. Несколько граммов соединения *71* уже при комнатной температуре начинают так быстро разлагаться, что происходит саморазогревание до 200°. При этом бурно выделяется азот и образуется циклогексанон. Кроме того, доказано образование небольших количеств аммиака и азина циклогексанона. Наряду с этим наблюдается образование с выходом 1—3% кристал-

лического вещества, которое идентифицировано как амид *н*-капроновой кислоты (*84*)

$$\text{71 (циклогексан-спиро-оксазиридин, NH)} \longrightarrow \begin{array}{l}\text{Циклогексанон} \\ \text{Азин циклогексанона} \\ N_2;\ NH_3 \\ CH_3{-}(CH_2)_4{-}CONH_2 \\ \quad\quad \mathit{84}\end{array} \qquad (80)$$

IV. 2-АЦИЛОКСАЗИРИДИНЫ

1. СИНТЕЗ 2-АЦИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Не замещенные по азоту оксазиридины очень неустойчивы. Особенно легко они разлагаются в щелочной среде, в которой их обычно получают, часто настолько быстро, что невозможно прямым путем доказать их образование. Поэтому пытались найти способы стабилизации изоксима путем N-замещения. Прежде всего была исследована возможность выделения изоксимов при их получении. Уже первые опыты показали, что если при синтезе изоксимов добавляется бензоилхлорид, то получаются ацилированные соединения, обладающие сильными окислительными свойствами; образуются 2-бензоилоксазиридины

$$\begin{array}{l} R{-}CO{-}R' \\ NH_2{-}OSO_3H \\ C_6H_5{-}COCl \end{array} \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{c} R\diagdown \quad \diagup N{-}CO{-}C_6H_5 \\ C \quad | \\ R'\diagup \quad \diagdown O \end{array} \qquad (81)$$

Выходы их в некоторых предварительных опытах приведены в табл. 9 [53].

Большинство приведенных в таблице карбонильных соединений, например алифатические альдегиды, в отсутствие бензоилхлорида не дают изоксимов в количествах, достаточных для доказательства их образования. Благодаря такому способу улавливания изоксимов область применения оксазиридинового синтеза может быть расширена.

Из циклогексанона и триметилацетальдегида были препаративно получены бензоилоксазиридины *85* и *86* с указанными выходами. Из *п*-нитробензоилхлорида был получен оксазиридин *87*

85 (40%)

86 (30%)

87 (57%)

Таблица 9

Выходы 2-бензоилоксазиридинов, полученных при взаимодействии карбонильных соединений с гидроксиламин-О-сульфокислотой и хлористым бензоилом [уравнение (81)]

Карбонильное соединение	Выход,[a] %
Изомасляный альдегид	20
Энантовый альдегид	18
Циклопентанон	17
Циклогептанон	16
Диацетоновый спирт	28
Бензальдегид	27
n-Нитробензальдегид	15

[a] Определены иодометрически.

Если при синтезе изоксима циклогексанона добавлять фосген, то с выходом 40% образуется хлорангидрид *88*, который превращается при взаимодействии с аммиаком или диметиламином в производные мочевины *89* и *90*

$COCl_2$ R_2NH

88

$$\rightarrow \text{(циклогексан-спиро-оксазиридин)}\ \text{N—CO—NR}_2 \qquad (82)$$

89: R=H

90: $R{=}CH_3$

Так как вскоре была обнаружена необычная реакционная способность 2-ацилоксазиридинов, то потребовалось большое число соединений этого типа с различными заместителями. Их синтезировали ацилированием получаемых в растворе изоксимов циклогексанона, бензальдегида или бутанона. В качестве ацилирующего средства служили хлорангидриды кислот, изоцианаты, синильная кислота или уксусный ангидрид. В табл. 10 указаны полученные 2-ацилоксазиридины.

Таблица 10

N-Ацилирование изоксимов

Соединение, из которого получен изоксим	Ацилирующее средство	Выход, %	Т. пл., °С	Содержание иодометрически определяемого активного вещества, %
Бутанон	*п*-Нитрофенилизоцианат	70	96—98	99
Циклогексанон	Уксусный ангидрид	70	51—53 (0,3)[а]	97
Циклогексанон	Синильная кислота	74	128	99
Циклогексанон	*н*-Бутилизоцианат	75	58	100
Циклогексанон	Фенилизоцианат	86	107—108	99,5
Циклогексанон	*п*-Тозилизоцианат	61	82—84	94
Бензальдегид	*п*-Нитробензоилхлорид	31	132[б]	97
Бензальдегид	Синильная кислота	60	111—112	100
Бензальдегид	*н*-Ундецилизоцианат	40	67—68	79,5

[а] Приведена температура кипения. В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).
[б] Т. пл. 1,3,4-диоксазола, образовавшегося при перегруппировке.

Выходы, приведенные в таблице, показывают, что ацилирование, как правило, протекает гладко. Осложнения были лишь в одном случае. Взаимодействие 3-фенилоксазиридина (*73*) с *п*-нитробензоилхлоридом в эфире дает два

соединения, обладающих окислительными свойствами, одно из которых представляет собой, как и следовало ожидать, *п*-нитробензоильное производное *91*. Другое соединение содержало хлор и оказалось N-хлор-*п*-нитробензамидом (*92*). Поскольку N-хлорсоединение в условиях реакции не образуется из соединения *91*, то оно должно образовываться в реакции, конкурирующей с ацилированием, возможно, по следующему уравнению [53]:

$$\underset{73}{C_6H_5(H)C\!<\!(NH)(O)} \rightarrow \underset{91}{C_6H_5(H)C\!<\!(N\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}n\text{-}NO_2)(O)}$$

$$C_6H_5(H)C\!<\!(N(-C(Cl)(O^{\ominus})C_6H_4\text{-}n\text{-}NO_2))(O) \longrightarrow \underset{92}{n\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Cl} + C_6H_5\text{-}CHO \quad (83)$$

2-Бензоил-3,3-пентаметиленоксазиридин, идентичный соединению *85* по температуре плавления и поведению при хроматографировании в тонком слое, образуется в небольшом количестве при озонировании бисциклогексилидена в присутствии бензамида [64].

Доказательство структуры 2-ацилоксазиридинов основывается главным образом на восстановлении с помощью иодида [65]. Это восстановление протекает во всех случаях практически количественно и дает ацилсодержащий компонент в виде амида кислоты, карбонилсодержащий компонент и два эквивалента иода

$$R'R C\!<\!(N\text{—}CO\text{—}R'')(O) \xrightarrow{2I^{\ominus} + 2H^{\oplus}} R\text{—}CO\text{—}R' + R''\text{—}CO\text{—}NH_2 + I_2 \quad (84)$$

Бензамид, *п*-нитробензамид и фенилмочевина были выделены с выходами 70—80% при иодометрическом восстановлении соответственно замещенных оксазиридинов, карбонильные компоненты были выделены с выходами поч-

ти 90%. Данные о выходе иода, полученные титрованием, приведены в табл. 10.

Окислительные свойства 2-ацилоксазиридинов и 2-алкилоксазиридинов примерно одинаковы, то же самое можно сказать об их устойчивости по отношению к кислотам. Гидроксамовые кислоты, которые должны получаться при кислотном гидролизе, были качественно доказаны реакцией с хлорным железом. Однако выход их нельзя повысить, так как при относительно жестких условиях гидролиза они расщепляются дальше. Например, для полного гидролиза 2-бензоил-3,3-пентаметиленоксазиридина (*85*) необходима обработка кипящей 2 н. серной кислотой в течение 2 *час*. В результате гидролиза получена бензойная кислота (69%), гидроксиламин (39%) и циклогексанон (90%)

$$\text{85 (N—CO—}C_6H_5\text{)} \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{Циклогексанон} + C_6H_5\text{—CO—NHOH} \longrightarrow C_6H_5\text{—COOH} + NH_2OH \quad (85)$$

2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 2-АЦИЛОКСАЗИРИДИНОВ

а. РАСШИРЕНИЕ ЦИКЛА ДО ДИОКСАЗОЛОВ

Для 2-ацилоксазиридинов наблюдаются три типа изомеризации [53]. Наиболее распространенный тип — расширение кольца, в ходе которого разрывается C—N-связь трехчленного цикла и образуется новая связь с карбонильным кислородом. Получаются 1,3,4-диоксазолы (*93*)

$$\text{85 (N—CO—}C_6H_5\text{)} \longrightarrow \text{93 (O—C(}C_6H_5\text{)=N—O)} \quad (86)$$

В табл. 11 приведены некоторые примеры расширения цикла. Изменения условий реакции, необходимых для полной перегруппировки в зависимости от характера заместителей, указывают на полярное раскрытие трехчленного

Таблица 11

Расширение цикла 2-ацилоксазиридинов до 1,3,4-диоксазолов [уравнение (86)]

Пример	Ацильный радикал	Заместитель при атоме С цикла	Условия реакции	Выход, %
1	Бензоил	3,3-Пентаметилен	6 *час*, кипящий толуол	64
2	*п*-Нитробензоил	3,3-Пентаметилен	6 *час*, кипящий бензол	58
3	Бензоил	3-Фенил	0,5 *час*, кипящий бензол	49
4	*п*-Нитробензоил	3-Фенил	15 *мин*, кипящий бензол	81
5	Ацетил	3-Фенил	10 *мин*, 70° [a]	54
6	Бензоил	3-*трет*-Бутил	10 *час*, кипящий толуол	Реакция не идет

[a] Перегруппировывается в присутствии небольшого количества серной кислоты.

цикла (см. стрелку в формуле *85*). Раскрытию кольца способствует не только переход к более сильным кислотам (в ацилсодержащем компоненте) (примеры 1 и 2), но и увеличение числа алкильных заместителей у атома углерода цикла (примеры 6 и 1).

По препаративному результату эта реакция аналогична известному расширению цикла 1-ацилазиридинов до оксазолинов [66]

$$H_2C\langle CH_2, N\rangle\text{—CO—R} \longrightarrow H_2C\langle CH_2\text{—O}, N\text{=C—R}\rangle \qquad (87)$$

Циклическая система, возникающая при расширении цикла 2-ацилоксазиридинов, была уже известна. По данным Экснера [67], эта система образуется в некоторых случаях при взаимодействии кеталей с гидроксамовыми кислотами. Реакция диэтилацеталя циклогексанона с бензгидроксамовой и *п*-нитробензгидроксамовой кислотами дает соедине-

ния, которые идентичны продуктам расширения цикла в примерах 1 и 2 (табл. 11) [65]

$$\text{циклогексан}{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \xrightarrow{R{-}CO{-}NHOH} \text{циклогексан}{<}^{O{-}C{-}R}_{O{-}N} \text{ (C=N)} \qquad (88)$$

Продукт расширения цикла в примере 3 получен реакцией 1,3-биполярного присоединения окиси бензонитрила к бензальдегиду [68]

$$C_6H_5{-}\overset{\oplus}{C}{=}N{-}O^{\ominus} + C_6H_5{-}CHO \longrightarrow (H)(C_6H_5)C{<}^{O{-}C{-}C_6H_5}_{O{-}N} \text{ (C=N)} \qquad (89)$$

Две другие альтернативные структуры (*94* и *95*), которые изомерны 2-ацилоксазиридинам и формально могут быть образованы из карбонильного соединения, гидроксиламина и ацильной группы, следует исключить при рассмотрении строения продуктов изомеризации. О-Ацилоксимы (*94*) известны и не идентичны обсуждаемым в данном разделе соединениям. Кроме того, они должны окислять иодид [69].

$$\underset{94}{R'(R)C{=}N{-}O{-}CO{-}R''} \qquad \underset{95}{R'(R)C{=}\overset{\oplus}{N}(CO{-}R'')O^{\ominus}}$$

Отсутствие полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектре продуктов изомеризации исключает как структуру О-ацилоксима (*94*), так и структуру N-ацилнитрона (*95*). По отношению к кислотам диоксазолы не обладают такой устойчивостью, как 2-ацилоксазиридины. Свойства диоксазолов как ацетальных производных гидроксамовых кислот, обусловленные уже методом их синтеза по Экснеру, подтверждаются гидролизом

$$\underset{96}{\text{циклогексан}{<}^{O{-}C{-}C_6H_4{-}n\text{-}NO_2}_{O{-}N}} \longrightarrow n\text{-}NO_2{-}C_6H_4{-}CO{-}NHOH \qquad (90)$$

При непродолжительном нагревании соединение *96* расщепляется 2 н. серной кислотой до циклогексанона и *п*-нитробензгидроксамовой кислоты [53].

б. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ в О-КАРБОМОИЛОКСИМ

Другой тип изомеризации наблюдается при нагревании аддукта, полученного из изоксима бензальдегида и фенилизоцианата (*97*). При нагревании этого аддукта в кипящем толуоле в течение 1 *час* с выходом 75% получается изомер, который в отличие от диоксазолов окисляет иодид. Он был идентифицирован как О-фенилкарбомоилбензальдоксим (*99*) [65]

$$\underset{97}{\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}}\!\!>\!C\!\!\underset{O}{\overset{N-CO-NH-C_6H_5}{<}}} \longrightarrow \left[\underset{98}{\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}}\!\!>\!C=\overset{\oplus}{N}\!\!\underset{O^{\ominus}}{\overset{CO-NH-C_6H_5}{<}}}\right] \qquad (91)$$

$$\downarrow$$

$$\underset{99}{\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}}\!\!>\!C=N-O-CO-NH-C_6H_5}$$

Превращение по уравнению (91) несколько напоминает термическую изомеризацию 2-алкилоксазиридинов в нитроны [уравнение (16)], в результате которой, если исходить из соединения *97*, должен быть получен N-ацилнитрон (*98*). Однако N-ацилнитроны неустойчивы; все попытки их получения приводили к изомерным О-ацилоксимам [67]. Образование промежуточного соединения *98* и последующая стабилизация его в соединение *99* с миграцией ацила кажутся весьма вероятными.

в. ОБРАЗОВАНИЕ ДИАЦИЛИМИДОВ

Взаимодействие 2-ацилоксазиридинов с аминами происходит также с сохранением брутто-формулы. Циклогексиламин в бензоле уже при комнатной температуре превращает *п*-нитробензоильное производное 3-фенилоксазиридина (*91*) в *п*-нитробензоилбензамид (*100*) [53]

$$\underset{91}{\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}}\!\!>\!C\!\!\underset{O}{\overset{N-CO-C_6H_4-n\text{-}NO_2}{<}}} \xrightarrow[\text{5 мин, 20°}]{C_6H_{11}-NH_2}$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}NH{-}CO{-}C_6H_4{-}n{-}NO_2 \quad (92)$$

100

Механизм реакции не ясен. Для того чтобы реакция протекала в столь мягких условиях, разрыв C—H-связи у углеродного атома трехчленного цикла должен сопровождаться разрывом O—N-связи, несмотря на стерически неблагоприятные условия.

3. АМИНИРОВАНИЕ 2-АЦИЛОКСАЗИРИДИНОВ

Изомеризация 2-ацилоксазиридина *91* при действии циклогексиламина — особый процесс. Как правило, реакция 2-ацилоксазиридинов с аминами приводит к образованию N—N-связей. Механизм реакции вначале не был ясен. Уравнения (93) и (94) отражают результаты двух опытов, которые трудно совместить [70]

$$\underset{97}{(H)(C_6H_5)C\overset{N-CO-NH-C_6H_5}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}} \xrightarrow[\text{5 мин, Бензол, } 25^\circ]{C_6H_{11}-NH_2} \underset{101\ (61\%)}{C_6H_{11}{-}NH{-}NH{-}CO{-}NH{-}C_6H_5} \quad (93)$$

$$\underset{102}{(CH_2)_5C\overset{N-CO-NH-C_6H_5}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}} \xrightarrow[\text{5 мин, Кипящий метанол}]{C_6H_{11}-NH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{103\ (92\%)}{C_6H_5{-}NH{-}NH{-}CO{-}NH{-}C_6H_{11}} \quad (94)$$

Два очень похожих соединения, *97* и *102*, при взаимодействии с одним и тем же реагентом в сходных условиях давали замещенные семикарбазиды с различными положениями заместителей (*101* и *103*) [53]. Строение полученных продуктов было надежно установлено. Соединение *101* было получено встречным синтезом из циклогексилгидразина и фенилизоцианата, а соединение *103* — из фенилгидразина и циклогексилизоцианата.

Обе реакции, первая из которых приводит к образованию N—N-связи с добавляемым амином, а вторая — к образованию N—N-связи между двумя атомами азота 2-ацил-

оксазиридина, оказались общими для такого рода соединений. Обе реакции позволяют осуществлять простые синтезы производных гидразина.

а. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ N—N-СВЯЗИ В 2-КАРБОМОИЛОКСАЗИРИДИНАХ

Из двух реакций аминирования [уравнения (93 и (94)] вторая особенно интересна. Здесь амин вызывает образование N—N-связи, в которой сам добавленный амин не принимает участия. Механизм реакции несколько прояснился, когда было установлено, что реакция катализируется основаниями. Если, например, смешивают метанольный раствор оксазиридина *97* с разбавленным раствором едкого натра, то исходный оксазиридин исчезает в течение нескольких секунд, что можно обнаружить по исчезновению окисляющей способности по отношению к иодиду. С выходом 50% образуется производное фенилгидразина *104* [65]

$$\underset{97}{\text{(H)(C}_6\text{H}_5\text{)C}\!<\!\overset{\text{N—CO—NH—C}_6\text{H}_5}{\text{O}}} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{^{\ominus}\text{OH}} \underset{104}{\begin{matrix}C_6H_5\text{—CHO}\\ C_6H_5\text{—NH—NH—CO—OCH}_3\end{matrix}} \quad (95)$$

Реакция становится понятной, если предположить депротонирование азота анилина. Благодаря этому азот анилина приобретает нуклеофильные свойства и атакует азот трехчленного цикла собственной молекулы; возникает N—N-связь и промежуточно образуется диазиридинон (*105*)

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)(H)C}\!<\!\overset{\text{N—CO—}\overset{\ominus}{\text{N}}\text{—C}_6\text{H}_5}{\text{O}} \longrightarrow \underset{105}{\text{HN}\!<\!\overset{\text{C=O}}{}\!>\!\text{N—C}_6\text{H}_5} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} 104 \quad (96)$$

Образование трехчленного цикла *105* согласуется с общей схемой, по которой получают практически все трехчленные циклы с двумя гетероатомами: внутримолекулярной атакой нуклеофильным гетероатомом энергетически богатой связи второго гетероатома. Раскрытие трехчленного

цикла *105* при присоединении метилового спирта приводит к N′-карбметоксифенилгидразину (*104*).

Предположение о возникновении диазиридинона в качестве промежуточного соединения, по-видимому, справедливо, так как один представитель этого класса соединений известен [71] и механизм образования его имеет определенное сходство с уравнением (96). Он получается внутримолекулярной атакой депротонированного азота амида кислоты связи N—галоген.

Из уравнения (96) следует, что реакция не будет иметь места, если азот амида кислоты не способен депротонироваться. Действительно, диметиламиносоединение *106* устойчиво к едкому натру даже при нагревании до кипения [53].

N—CO—N(CH₃)₂ (оксазиридин на циклогексане) — *106*

H, C₆H₅ — C(—O—N—CO—NH₂) — *107*

Внутримолекулярное образование N—N-связи можно довольно легко обобщить. В противоположность другим реакциям 2-ацилоксазиридинов нет никаких принципиальных различий между соединениями, полученными из циклогексанона и бензальдегида. Оба карбомоилоксазиридина *107* и *108* при обработке щелочью дают гидразин с выходом почти 90%; из несколько более реакционноспособного соединения *107* гидразин образуется уже при комнатной температуре, а из соединения *108* — при непродолжительном нагревании. В качестве промежуточного соединения в последнем случае должен был бы получаться первый член ряда диазиридинонов *109*, последующее превращение которого в гидразин должно протекать через образование производного гидразинкарбоновой кислоты. При щелочном расщеплении соединения *108* этилатом натрия удается выделить этиловый эфир *110* с выходом 70%.

N—CO—NH₂ (оксазиридин на циклогексане) $\xrightarrow{C_2H_5O^{\ominus}}$

108

$$\longrightarrow \underset{109}{HN\overset{C=O}{—}NH} \longrightarrow \underset{110}{H_2N—NH—CO—OC_2H_5} \qquad (97)$$

Ход реакции также совершенно не зависит от наличия заместителей в карбомоильной группе. Синтез алкилгидразинов удается осуществить с такой же легкостью, как и синтез производных фенилгидразина и незамещенного гидразина. Аддукт бутилизоцианата с пентаметиленоксазиридином *111* при непродолжительном нагревании с водноспиртовым раствором едкого натра превращается с выходом 78% в бутилгидразин

$$\underset{111}{C_5H_{10}\overset{N—CO—NH—н\text{-}C_4H_9}{\underset{O}{}}} \xrightarrow{^{\ominus}OH} н\text{-}C_4H_9—NH—NH_2 \qquad (98)$$

В качестве катализаторов основного характера можно применять амины. Оксазиридин *102*, который с метилатом превращается в эфир *104*, реагирует с аммиаком, давая 1-фенилсемикарбазид (*112*). Аммиак действует не только как основание, но и внедряется в молекулу в качестве второго компонента реакции

$$\underset{102}{C_5H_{10}\overset{N—CO—NH—C_6H_5}{\underset{O}{}}} \quad \xrightarrow{^{\ominus}OCH_3} \quad \xrightarrow{NH_3} \quad \xrightarrow{C_6H_{11}—NH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{104}{C_6H_5—NH—NH—CO—OCH_3}$$

$$\longrightarrow \underset{112}{C_6H_5—NH—NH—CO—NH_2} \qquad (99)$$

$$\longrightarrow \underset{103}{C_6H_5—NH—NH—CO—NH—C_6H_{11}}$$

Таким образом, становится ясной реакция между 2-карбомоилоксазиридинами и аминами [уравнение (94)]. Амин,

как катализатор основного характера, вызывает прежде всего образование N—N-связи, в которой он сам не принимает участия; однако затем он реагирует с промежуточно образующимся диазиридиноном, давая производное семикарбазида. Если в уравнении (99) заменить аммиак циклогексиламином, то получают описанное в начале раздела соединение: 1-фенил-4-циклогексилсемикарбазид (*103*).

6. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ АМИНИРОВАНИЕ 2-АЦИЛОКСАЗИРИДИНАМИ

Второй путь, ведущий к образованию замещенных семикарбазидов [уравнение (93)], может быть довольно легко объяснен на основании данных, полученных при исследовании изоксимов. При этой реакции происходит нуклеофильная атака атома азота трехчленного цикла добавляемым основанием. Уравнение (100) описывает аналогичный процесс: взаимодействие пиперидина с 2-*п*-нитробензоил-3-фенилоксазиридином *91*, ведущее к образованию соответствующего гидразида кислоты *113* [65]

$CO-C_6H_4-п-NO_2$; O—N; C; C_6H_5; H; HN (пиперидин) → C_6H_5-CHO + $п-NO_2-C_6H_4-CO-NH-N$ (пиперидин) (100)

91 *113*

Следует обратить внимание на скорость этой и аналогичных ей реакций. Превращение, соответствующее уравнению (100), при проведении его в бензоле при температуре ниже комнатной протекает почти количественно в течение нескольких минут. Следовательно, скорость этой реакции на несколько порядков больше скорости реакций аминирования изоксима циклогексанона [уравнения (71) и (72)], которые при комнатной температуре продолжаются почти сутки.

Некоторые другие примеры этой реакции представлены уравнением (101). Если применять первичные или вторичные амины, то также получаются семикарбазиды, замещенные в положении 1. Взаимодействие с аммиаком приводит к образованию незамещенного семикарбазида, который ре-

агирует с выделяющимся в ходе реакции бензальдегидом, давая семикарбазон бензальдегида

$$\underset{107}{\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}<(\text{O}-\text{N})-\text{CO}-\text{NH}_2} \begin{cases} \xrightarrow{\text{Пиперидин}} \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 & 70\% \\ \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}_2} \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 & 85\% \\ \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 & 82\% \end{cases} \quad (101)$$

Как показывает опыт с аммиаком, содержащим ^{15}N, взаимодействие соединения *107* с аммиаком (уравнение 101) является уже предельным случаем. Нуклеофильная атака меченым аммиаком немеченого азота трехчленного цикла должна была привести к семикарбазиду, который содержал бы метку в положении 1. Установлено, что только 96% меченого азота находится в этом положении [уравнение (102)]. Остальное количество меченого азота обнаружено в положении 4.

Таким образом, в данном случае протекают две конкурирующие реакции, приводящие к одному и тому же продукту [72]

$$\underset{107}{\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}<(\text{O}-\text{N})-\text{CO}-\text{NH}_2} \xrightarrow{^{15}\text{NH}_3} \begin{cases} ^{15}\text{NH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 & 96\% \\ \text{NH}_2-\text{NH}-\text{CO}-{}^{15}\text{NH}_2 & 4\% \end{cases} \quad (102)$$

Гладко протекает лишь аминирование 2-ацилоксазиридинов, получаемых из бензальдегида. 2-Бензоил-3,3-пентаметиленоксазиридин, полученный из циклогексанона, реагирует с пиперидином только в кипящем этиловом спирте и дает лишь 11% гидразида кислоты *114*

$$\underset{85}{(\text{CH}_2)_5\text{C}<(\text{O}-\text{N})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5} \xrightarrow{\text{Пиперидин}} \underset{114}{\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{NC}_5\text{H}_{10}} \quad (103)$$

Перенос ациламидной группы на нуклеофильный реагент имеет мало аналогий. Взаимодействие очень сильно нуклеофильных тиоэфиров с N-хлорированными амидами кислот может привести к образованию связи между серой и азотом [73]

$$R_2S| + CH_3{-}CO{-}NH{-}Cl \rightarrow CH_3{-}CO{-}NH{-}S^{\oplus}R_2 \quad (104)$$

в. ОБРАЗОВАНИЕ ТРИАЗАНОВ ИЗ 2-АЦИЛОКСАЗИРИДИНОВ И ГИДРАЗИНОВ

Необычайно большая скорость, с которой некоторые 2-ацилоксазиридины переносят свою азотную функцию на нуклеофильный реагент, позволяет получать склонные к разложению амидосоединения, недоступные другими путями. Так был найден метод синтеза замещенных триазанов. N,N-Диметилгидразин реагирует с 2-карбомоилпроизводными 3-фенилоксазиридина аналогично аминам. В случае соединения *97* аминирование происходит в течение нескольких секунд [уравнение (105)] [74]. Оксазиридин *97*, трудно растворимый в бензоле, при добавлении диметилгидразина переходит в раствор, приблизительно через 2 *мин* выкристаллизовывается триазаниевый бетаин *115*. Выход составляет около 70%; для аналогичного соединения, у которого отсутствует фенильная группа, выход 80%.

$$\underset{97}{C_6H_5{-}CH{<}(O)(N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5)} + (CH_3)_2N{-}NH_2 \rightarrow \underset{115}{H_2N{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2{-}\overset{\ominus}{N}{-}CO{-}NH{-}C_6H_5} \quad (105)$$

Таким образом, существует простой путь к еще почти неисследованным гомологам гидразина.

Только при чрезвычайно мягких условиях получения можно обнаружить триазаниевые бетаины, поскольку про-

должительность жизни этих соединений едва превышает малое время реакций их получения. Триазаниевые бетаины стремятся различными путями разорвать одну из своих N—N-связей. 1-(N-Фенилкарбомоил)-2,2-диметилтриазаниевый бетаин (*115*) разлагается как в нейтральном водном растворе, так и в твердом состоянии с образованием фенилмочевины; в качестве второго продукта образуется тетраметилтетразен (*116*)

$$H_2N-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2-N^{\ominus}-CO-NHC_6H_5 \longrightarrow H_2N-CO-NH-C_6H_5 + (CH_3)_2N-N{=}N-N(CH_3)_2 \qquad (106)$$

115 *116*

Исключительно быстрое расщепление соединения *115* происходит при действии иодида в кислом растворе; иодид, по-видимому, атакует незамещенный конец молекулы. Образуется аммиак и выделяются два эквивалента иода.

Реакция с иодидом не дает количественного выхода; соединение *115* так же, как и соединение, не содержащее фенильной группы, выделяет лишь 70—75% рассчитанного количества иода. С процессом окисления конкурирует очень быстрое разложение триазаниевого бетаина кислотой. Соединение *115* расщепляется разбавленными минеральными кислотами примерно за 1 *сек*, причем одна из метильных групп превращается в формальдегид. При кислотном разложении соединения *117* было найдено 0,86 моля формальдегида

$$H_2N-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2-N^{\ominus}-CO-NH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_2O \qquad (107)$$

117

Наличие четвертичного атома азота — общая отличительная черта структуры триазаниевых бетаинов и диалкилтриазаниевых солей (*118*) [75]. Предположение, что производные триазана доступны лишь в тех случаях, когда

четвертичным является средний атом азота, оказалось неверным. Триазаны можно получить также и из моноалкилгидразинов. Оксазиридин *107* дает при взаимодействии с метилгидразином триазан *119*.

$$H_2N-\overset{\oplus}{N}(R)_2-NH_2 \qquad H_2N-N(CH_3)-NH-CO-NH_2$$

118 *119*

Соединение *119* также окисляет иодид. Добиться количественного выхода не удается и в этом случае, поскольку протекают другие конкурирующие типы расщепления. Как при действии кислот, так и при хранении кристаллического вещества происходит N—N-расщепление с выделением аммиака. При этом получаются формальдегид и семикарбазид. Семикарбазид содержит появляющуюся при образовании триазана новую N—N-связь

$$\underset{119}{H_2N-N(CH_3)-NH-CO-NH_2} \longrightarrow NH_3;\ CH_2O;\ H_2N-NH-CO-NH_2 \quad (108)$$

Аналогичным образом протекает разложение соответствующего циклогексильного производного *120*. Однако в этом случае образуется другое промежуточное соединение, которое может быть зафиксировано. Соединение *120* получается в кристаллическом виде из оксазиридина *97* и циклогексилгидразина с выходом 70%. Бесцветные кристаллы этого соединения при разложении разбавленной соляной кислотой моментально переходят в желтые кристаллы азосоединения *121*

$$\underset{97}{\text{H}(C_6H_5)\text{C}<(\text{O})(\text{N}-CO-NH-C_6H_5)} \xrightarrow{C_6H_{11}-NH-NH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\underset{C_6H_{11}}{|}}{H_2N{-}N}{-}NH{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 \longrightarrow \quad \mathit{120} \qquad (109)$$

$$\longrightarrow NH_3 + C_6H_{11}{-}N{=}N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 \quad \mathit{121}$$

Как и следовало ожидать, азосоединение при обработке кислотой распадается на циклогексанон и 4-фенилсемикарбазид.

V. ОБРАЗОВАНИЕ ОКСАЗИРИДИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

При различных реакциях неоднократно предполагалось образование оксазиридинов в качестве промежуточных соединений.

Исследования последних лет позволяют обсудить возможность возникновения (как правило, непосредственно недоказанных) оксазиридинов, так как был синтезирован ряд аутентичных оксазиридинов.

1. При выдерживании соединения *122* в этиловом спирте на свету образуются *п*-хлорнитробензол и фенантридон [уравнение (110)] [76]. Было предположено промежуточное образование соединения *123* и оксазиридина *124*. Переход оксазиридина в фенантридон соответствует известной изомеризации 1,3-диарилоксазиридинов в амиды кислот.

CH=N-Ar, NO_2 (*122*) → CH, N, Ar, O, O, N (*123*) → CH, N, O (*124*) + Ar—NO → CO, NH (110)

$Ar = п\text{-}Cl\text{-}C_6H_4$

2. Выдерживание на свету толана в нитробензоле приводит к образованию дибензоиланилина [уравнение (111)] [45]. Согласно одному из обсуждаемых механизмов, реакция протекает через оксазиридин *59*. Своеобразный способ

образования соединения *59* не имеет аналогий; дальнейшее превращение соединения *59* в дибензоиланилин вполне вероятно, это подтверждает попытка получения оксазиридина *59* из анила бензила и надкислоты, точно так же приводящая к дибензоиланилину [уравнение (51)] [8, 38].

$C_6H_5-C{\equiv}C-C_6H_5$ + $C_6H_5-NO_2$ → ... → C_6H_5-CO, C_6H_5, N–C_6H_5, O *59* → $(C_6H_5-CO)_2N-C_6H_5$ (111)

3. 4,9-Диазапирен (*125*) переходит при обработке перекисью водорода в уксусной кислоте при 70° в производное гидроксамовой кислоты *126* [77].

(112)

125 *126*

Авторы предполагают образование оксазиридина (*127*), дальнейшее окисление до N-окиси *128* и ее распад до N-оксиамида [уравнение (113)]. В то время как обе ступени окисления подтверждаются имеющимися аналогиями, изомеризация оксазиридина *127* в лактам и распад соединения *128* до нитрозосоединения не известны.

(113)

127 *128*

4. Сомнительно образование оксазиридина при взаимодействии N-дифенилметиленбензамида (*129*) с надкислотами, которое приводит к фенолу и N-бензоилбензамиду (*133*) [78]

$$(C_6H_5)_2C{=}N{-}CO{-}C_6H_5\ (129) + R{-}CO{-}OOH \rightarrow (C_6H_5)_2C(NH{-}CO{-}C_6H_5)(O{-}O{-}CO{-}R)\ (130) \rightarrow C_6H_5{-}C(=N{-}CO{-}C_6H_5){-}O{-}C_6H_5\ (132) \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}NH{-}CO{-}C_6H_5\ (133) + \text{Фенол} \quad (114)$$

$$130 \xrightarrow{?} (C_6H_5)_2C(O)N{-}CO{-}C_6H_5\ (131) \xrightarrow{?} 132$$

Эти продукты могут получиться (на что указывает и автор) присоединением надкислоты и последующим гетеролизом соединения *130*. Образование оксазиридина *131* в отсутствие основного катализа маловероятно; предложенный распад оксазиридина (*131*), приводящий к получению соединения *132*, неблагоприятен со стереоэлектронной точки зрения.

5. Весьма спорно предположение [79], что при взаимодействии N-хлор-O-бензилгидроксиламина с этилатом натрия в качестве промежуточного соединения образуется 3-фенилоксазиридин [*73*, уравнение (115)] [79]. Депротонирование в бензильном положении должно было бы создать нуклеофильный центр, который внутримолекулярно вытесняет хлор, находящийся у атома азота, что соответствует механизму образования многих трехчленных циклов.

$$C_6H_5{-}\overset{\ominus}{C}H{-}O{-}NH{-}Cl \rightarrow (C_6H_5)(H)C(NH)O\ (73) \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}NH_2 \quad (115)$$

Было доказано, что действие этилата на 3-фенилоксазиридин [53] приводит к образованию бензамида [уравнение (74)]. Пакэ также выделил бензамид в изученной им

реакции; он, однако, значительно переоценивал стабильность оксазиридина *73*.

6. Оксим бензальдегида при облучении в циклогексане изомеризуется в бензамид. Предполагалось промежуточное образование 3-фенилоксазиридина [*73*, уравнение (116)] [80]. Однако в инертных растворителях соединение *73* настолько стабильно, что если бы его образование действительно имело место, то это легко можно было бы доказать.

$$C_6H_5{-}CH{=}NOH \xrightarrow{h\nu} \underset{73}{\overset{H\ \ \ NH}{\underset{C_6H_5\ \ \ O}{C}}} \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}NH_2 \qquad (116)$$

7. N-Окиси анила хинона при облучении видимым светом являются источниками фенилнитрена [уравнение (117)] [81]. Так как в соединении *134* должны разорваться три связи и возникнуть две новые, следует предположить образование промежуточного соединения. Им, вероятно, может быть оксазиридин *135*, возникновение которого при фотоизомеризации нитроновой группы имеет много аналогий. Правда, вытеснение азота из оксазиридинового кольца с образованием карбонильной группы у стабильных оксазиридинов еще не наблюдалось.

$$\underset{134}{O{=}C_6H_4{=}\overset{\overset{O^{\ominus}}{|}}{\underset{\oplus}{N}}{-}C_6H_5} \xrightarrow{h\nu} \underset{135}{O{=}C_6H_4{<}\overset{N-C_6H_5}{\underset{O}{|}}} \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}O + C_6H_5{-}\overline{\underline{N}} \qquad (117)$$

8. Была постулирована [82] обратная реакция — присоединение фенилнитрена к карбонильной группе с образованием оксазиридина [уравнение (118)]. Фенилазид термически разлагается в бензальдегиде или циклогексаноне. С выходом соответственно 75 и 70% были выделены соответствующие шиффовы основания анилина. Ни способ образования, ни предложенное разложение оксазиридина не являются правдоподобными.

$$C_6H_5{-}N_3 \xrightarrow{-N_2} C_6H_5{-}\overline{\underline{N}} \xrightarrow{C_6H_5{-}CHO} \text{(оксазиридин: C(H)(C}_6H_5\text{)–N(C}_6H_5\text{)–O)} \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}N{-}C_6H_5 \quad (118)$$

9. Образование оксазиридина в качестве промежуточного соединения (*137*) было предложено при одноэлектронном окислении нитронитрона *136* до окиси азота и кетона [уравнение (119)] [83]. Оксазиридины, которые содержали бы аналогичные заместители, неизвестны, однако промежуточное соединение *137* объясняет миграцию кислородной функции от азота к углероду. Правда, маловероятно, что образование трехчленного цикла предшествует окислению молекулы.

$$\underset{136}{RR'C{=}N^{\oplus}(O^{\ominus})_2} \rightarrow \underset{137}{\text{RR'C(–N(O}^{\ominus}\text{)–O)}} \xrightarrow{-e^{\ominus}} \text{RR'C(–N(O}^{\bullet}\text{)–O)} \rightarrow R{-}CO{-}R' + NO \quad (119)$$

R = (2,2,5-триметил-1-оксидо-пирролинийил, $N^{\oplus}$–$O^{\ominus}$)

10. Оксим диацетила (*138*) реагирует с азотистой кислотой с образованием диацетила и закиси азота [уравнение (120)]. В качестве промежуточного соединения был постулирован 2-нитрозооксазиридин *139*, его образование было доказано с помощью меченого кислорода: N_2O содержал всю метку нитрита.

$$\underset{138}{CH_3(CH_3{-}CO)C{=}NOH} \xrightarrow{HNO_2} CH_3(CH_3{-}CO)C{=}\overset{\oplus}{N}(O^{\ominus}){-}NO \rightarrow \underset{139}{\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{–CO})\text{C(–N(NO)–O)}} \rightarrow CH_3{-}CO{-}CO{-}CH_3 + N_2O \quad (120)$$

Для реакций, представленных уравнениями (117), (119) и (120), общим является то, что из предположительно обра-

зующегося оксазиридина вытесняется азот со своим заместителем и образуется карбонильное соединение. В общем виде это представлено уравнением (121), где $\overline{N}$—X представляет собой N—C_6H_5, N—O· и N—NO.

$$\text{>C(–O–N–X)} \rightarrow \text{>CO} + \overline{\underline{N}}\text{–X} \qquad (121)$$

140

Возможны два случая, в которых стабильные оксазиридины при соответствующем замещении по азоту должны давать промежуточные соединения, строение которых представлено формулой *140*. В этих случаях действительно были получены карбонильные соединения и азотсодержащий фрагмент.

Взаимодействие пентаметиленоксазиридина с азотистой кислотой приводит количественно к циклогексанону и закиси азота [уравнение (122)] [52]. Нитрозированный оксазиридин *141* полностью соответствует промежуточному соединению (*139*), предложенному Виландом и Гриммом [84] при нитрозировании монооксима диацетила, и дает аналогичные продукты расщепления.

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C(–NH–O–)} \xrightarrow{HNO_2} \text{C}_5\text{H}_{10}\text{C(–N(NO)–O–)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{=O} + N_2O \qquad (122)$$

141

Согласно Эммонсу [36], образование нитрозоалканов из 2-алкилоксазиридинов и надуксусной кислоты протекает через промежуточное образование N-окиси оксазиридина (*142*), структура которой соответствует общей формуле *140*

$$\text{>C(–N(R)–O–)} \xrightarrow{CH_3\text{–CO–OOH}} \text{>C(–}\overset{\ominus O}{\overset{|}{\oplus N}}\text{(R)–O–)} \rightarrow \text{>CO} + \left[\text{O=N–R}\right]_2 \qquad (123)$$

142

VI. НОВЫЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОКСАЗИРИДИНОВ

В области химии оксазиридинов в последние годы были опубликованы два обзора [85, 86] и ряд оригинальных работ. Для синтеза оксазиридинов по надкислотному методу была предложена *м*-хлорнадбензойная кислота [87]. Применение этой кислоты особенно удобно при получении 2-алкилоксазиридинов, так как образующаяся при этом одновременно *м*-хлорбензойная кислота нерастворима в хлористом метилене и легко может быть удалена из реакционной смеси, что предотвращает последующее действие ее на оксазиридин.

Люсинчи [88] использовал *п*-нитронадбензойную кислоту для получения оксазиридина из азометина стероидного ряда. При применении избытка надкислоты оксазиридин перешел в α-оксинитрон.

Методом рентгеноструктурного анализа [90] удалось подтвердить трехчленную циклическую структуру 2-метил-3-(4-бром-2,6-диметилфенил) оксазиридина [89]. Трехчленный цикл несколько наклонен к плоскости бензольного кольца, оба заместителя трехчленного цикла находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу.

Исследование электронных свойств трехчленных циклов было проведено и в случае оксазиридинового цикла. Были сняты фтор-ЯМР-спектры *м*- и *п*-фторфенилзамещенных трехчленных циклов и на их основе вычислены константы Тафта [91].

Масс-спектроскопическое изучение 2,3-диарилнитронов показало, что при электронном ударе происходит изомеризация в ион-радикал оксазиридина [92].

Каминский и Ламхен [93—95] получили при фотоизомеризации нитронов оксазиридины *143*, *144* и *145* и исследовали их фотолиз, разложение кислотами и термический распад.

Оксазиридин *144*, кольцевой атом азота которого соединен с третичным алкильным радикалом, а атом углерода имеет два алкильных радикала, термически чрезвычайно устойчив. Лишь при 300° происходит перегруппировка в соединение *147*. Напротив, оксазиридины *143* и *145* распадаются при 150° за 30 *мин*, при этом из соединения *143* с миграцией протона образуется пирролидон *146*, а из со-

единения *145* с сужением цикла получается производное азетидина *148*. При 300° соединение *145* также превращается в замещенный пирролидон. Было предположено, что в данном случае происходит полярное расщепление N—O-связи, которое протекает не полностью синхронно.

143 → (150°) → 146; 144 → (300°) → 147; 145 → (150°) → 148 (N–CO–CH_3)

цис-транс-Изомерные оксазиридины *149а* и *149б*, отличающиеся расположением фенильных радикалов, были получены фотоизомеризацией нитрона, а также при взаимодействии азометина с надбензойной кислотой. Оба оксазиридина могут быть изомеризованы в нитрон *150* [96].

149а, *149б* → *150*

Первое указание на образование нитрена при распаде оксазиридина получили Мейор и Гриффин [97]. Фотолизом 2-фенил-3,3-пентаметиленоксазиридина (*55*) в присутствии диэтиламина они получили азетин *151*, который можно рассматривать как продукт расширения кольца фенилнитрена.

55 (N–C_6H_5) → ($h\nu$, $(C_2H_5)_2NH$) → *151* ($N(C_2H_5)_2$)

О применении оксазиридинов в качестве компонента окислительно-восстановительной системы при полимеризации сообщалось дважды, например амид акриловой кислоты или метакрилат полимеризуются в присутствии оксазиридина и хлорида двухвалентного железа. При низких температурах оксазиридины более активны, чем перекись водорода [98].

Имеется указание [99] на то, что выходы, кристалличность и стереорегулярность полимеров, получаемых в присутствии оксазиридинов, выше по сравнению с полимерами, образующимися при других известных процессах.

Ряд работ посвящен фотолизу гетероциклических N-окисей. Авторы наблюдали интересные перегруппировки с сужением или с расширением циклов; предполагалось, что они протекают через промежуточное образование оксазиридина. Однако, по-видимому, стабильные конечные продукты ни в коем случае не являются оксазиридинами [100].

Действием надкамфорной кислоты на основания Шиффа были получены оксазиридины, обладающие оптической активностью, обусловленной медленной инверсией у атома азота [101]. С помощью тонкослойной хроматографии удалось [102] разделить 2,3-диметил-3-бензоилоксазиридин на два инверсионных изомера.

Облучением оксимов α, β-ненасыщенных кетонов синтезированы незамещенные у азота оксазиридины, например 3-метил-3-стирилоксазиридин [103].

ЛИТЕРАТУРА

1. Krimm H., Hamann K., пат. ФРГ 952895 (1952); C., 1957, 5994; пат. ФРГ 959094 (1952); англ. пат. 743940 (1953); C., 1957, 265; Krimm H., Hamann K., Bauer K., пат. США 2686739 (1953).
2. Schmitz E., Advances in Heterocyclic Chemistry (Ed. by A. R. Katritzky), vol. 2, Academic Press, New York, 1963, p. 83.
3. Emmons W. D., Heterocyclic Compounds (Ed. by A. Weissberger), vol XIX, 1, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 624.
4. Emmons W. D., J. Am. Chem. Soc., 78, 6208 (1956).
5. Horner L., Jürgens E., Ber., 90, 2184 (1957).
6. Emmons W. D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5739 (1957).
7. Krimm H., Ber., 91, 1057 (1958).
8. Padwa A., Tetrahedron. Letters, 30, 2001 (1964).

9. Metlessics W., Silverman G., Sternbach L., J. Org. Chem., 28, 2459 (1963).
10. Janot M.-M., Lusinchi X., Goutarel R., Bull. Soc. chim. (France), 1964, 1566.
11. Krimm H., Schnell H., пат. ФРГ 1061784 (1957); англ. пат. 847338 (1960), C. A., 55, 24566 (1961).
12. Rieche A., Schmitz E., Beyer E., Ber., 92, 1206 (1959).
13. Huisgen R., Heydkamp W., Bayerlein F., Ber., 93, 363 (1960).
14. Schmitz E., Angew. Chem., 76, 197 (1964); Angew. Chem. intern. ed., 3, 333 (1964).
15. Höft E., Rieche A., Angew. Chem., 77, 548 (1965).
16. Spangenberg R., Dissertation, München; Huisgen R., частное сообщение.
17. Schulz M., Becker D., Rieche A., Angew. Chem., 77, 548 (1965).
18. Belew J. S., Person J. T., Chem. and Ind. (London), 1959, 1246.
19. Riebel A. H., Erickson R. E., Abshire C. J., Bailey P. S., J. Am. Chem. Soc., 82, 1801 (1960).
20. Katsui N., Ichinoe Y., Bull. chem. Soc., Japan, 32, 787 (1959).
21. Schmitz E., Ohme R., Murawski D., Angew. Chem., 73, 708 (1961).
22. Schmitz E., Ohme R., Murawski D., Ber., 98, 2516 (1965).
23. Splitter J. S., Calvin M., J. Org. Chem., 23, 651 (1958).
24. Splitter J. S., Calvin M., J. Org. Chem., 30, 3427 (1965).
25. Shindo H., Umezawa B., Chem. Pharmaz. Bull. (Tokio), 10, 492 (1962).
26. Bonnet R., Clark V. M., Todd A., J. Chem. Soc. (London), 1959, 2102.
27. Sternbach I. H., Koechlin B. A., Reeder E., J. Org. Chem. 27, 4671 (1962).
28. Putnam S. T., Earle R. H., jr., Chem. Eng. News, 9/VI 1958, p. 46.
29. Bottini A. T., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., 80, 5203 (1958).
30. Towne E. B., Guillet J. E., пат. США 2983721, 9/V (1961); C. A., 55, 20511 (1961).
31. Hawthorne M. F., Strahm R. D., J. Org. Chem., 22, 1263 (1957).
32. Kreevoy M. M., Taft R. M., jr. J. Am. Chem. Soc., 77, 5590 (1955).
33. Уотерс У., Механизм окисления органических соединений, изд-во «Мир», М., 1966.
34. Schmitz E., Murawski D., Ber., 98, 2525 (1965).
35. Krimm H., Schnell H., пат. ФРГ 1073468 21/I (1960); C. A., 55, 17544f (1961).
36. Emmons W. D., J. Am. Chem. Soc., 79, 6522 (1957).
37. Krimm H., пат. ФРГ 948417 (1956); C. A., 52, 18315c (1958).

38. Padwa A., J. Am. Chem. Soc., 87, 4365 (1965).
39. Kochi J. K., J. Am. Chem. Soc., 78, 4815 (1956); 79, 2942 (1957); 84, 2121 (1962).
40. Hawkins E. C. E., J. Chem. Soc., 1955, 3463; Minisci F., Gazz. chim. ital., 89, 626 (1959); C. A., 54, 12014d (1960).
41. Krimm H., Bauer K., Hamann K., пат. ФРГ 943228 (1952), C., 1957, 6896.
42. Alessandri L., Atti Accad. naz. Lincei (Rom), 19, II, 122 (1910).
43. Де Майо П., в кн. «Успехи органической химии», т. 2, изд-во «Мир», М., 1964.
44. Chardonnens L., Heinrich P., Helv. chim. Acta, 32, 656 (1949).
45. Scheinbaum M. L., J. Org. Chem., 29, 2200 (1964).
46. Kröhnke F., Ann., 604, 203 (1957).
47. Kamlet M. J., Kaplan L. A., J. Org. Chem., 22, 576 (1957).
48. Shinzawa K., Tanaka I., J. Phys. Chem., 68, 1205 (1964); C. A., 60, 15331h (1964).
49. Collins C. J., Rainey W. T., Smith W. B., Kaye I. A., J. Am. Chem. Soc., 81, 460 (1959).
50. Ohme R., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1962.
51. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Z. Chem., 3, 190 (1963).
52. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Ber., 97, 2521 (1964).
53. Schramm S., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.
54. Schramm S., Diplomarbeit, Humboldt-Universität, Berlin, 1963.
55. Anbar M., Yagil G., J. Am. Chem. Soc., 84, 1790 (1962).
56. Арнетт Э. М., в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967.
57. Schmitz E., Stud. Cerc. Chim. (Bukarest), 13, 483 (1965).
58. Schmitz E., Kozakiewicz G., неопубликованные данные.
59. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Angew. Chem., 75, 208 (1963); Angew. Chem. int. ed., 2, 157 (1963); Ann. 702, 131 (1967).
60. Murawski D., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1965.
61. Hünig S., Muller H. R., Thier W., Angew. Chem., 77, 368 (1965).
62. Schmitz E., Ohme R., Kozakiewicz G., Z. anorg. allg. Chem., 339, 44 (1965).
63. McCoy R. E., J. Am. Chem. Soc., 76, 1447 (1954).
64. Schulz M., Rieche A., Becker D., Ber., 99, 3233 (1966); Becker D., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.
65. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Tetrahedron Letters, № 23, 1857 (1965).
66. Heine H. W., Angew. Chem., 74, 772 (1962).

67. Exner O., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1500 (1956); Chem. Listy, 50, 779 (1956); C. A., 50, 15477g (1956).
68. Huisgen R., Mack W., Tetrahedron Letters, № 17, 583 (1961).
69. Zinner G., Angew. Chem., 69, 480 (1957).
70. Schmitz E., Schramm S., Ohme R., Ber., 100, 2600 (1967).
71. Greene F. D., Stowell J. C., J. Am. Chem. Soc., 86, 3569 (1964).
72. Schmitz E., Kozakiewicz G., неопубликованные данные.
73. Лихошерстов М. В., ЖОХ, 17, 1478 (1947); C. A., 43, 172 d (1949).
74. Schmitz E., Schramm S., Simon H., Angew. Chem., 78, 587 (1966); Angew. Chem., int. ed., 5, 578 (1966).
75. Gösl R., Angew. Chem., 74, 470 (1962).
76. Taylor E. C., Furth B., Pfau M., J. Am. Chem. Soc., 87, 1400 (1965).
77. Gawlak M., Robbins R. F., J. Chem. Soc., 1964, 5135.
78. Padwa A., Tetrahedron Letters, № 14, 879 (1965).
79. Paquette L. A., Tetrahedron Letters, № 11, 485 (1962)
80. Amin J. H., de Mayo P., Tetrahedron Letters, № 24, 1585 (1963).
81. Pedersen C. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 2295, 5014 (1957).
82. Нейман Л. А., Майминд В. И., Шемякин М. М., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1498.
83. Bowering W. D. S., Clark V. M., Thakur R. S., Todd A., Ann., 669, 106 (1963).
84. Wieland Th., Grimm D., Ber., 96, 275 (1963).
85. Dupin J.-Fr., Bull. Soc. Chim. (France), 1967, 3085.
86. Rundel W., in «Methoden d. organ. Chemie» (Houben-Weyl), Bd. 10/4, Verlag G. Thiemen Stuttgart. 1968, S. 449—472.
87. Pews R. G., J. org. Chem., 32, 1628 (1967).
88. Lusinchi X., Tetrahedron Letters, № 2, 177 (1967).
89. Hjeds H., Hansen K. P., Jerslev B., Acta. Chem. Scand., 19, 2166 (1965).
90. Brehm L., Jensen K. G., Jerslev B., Acta Chem. Scand., 20, 915 (1966).
91. Pews R. G., J. Am. Chem. Soc., 89, 5605 (1967).
92. Нейман Л. А., Майминд В. И., Шемякин М. М., Пучков В. А., Бочкарев В. Н., Некрасов И. С., Вульфсон Н. С., ЖОХ, 37, 1600 (1967).
93. Kaminsky L., Lamchen M., Chem. Comm., 1965, 130.
94. Kaminsky L. S., Lamchen M., J. Chem. Soc., C1967, 2128.
95. Kaminsky L. S., Lamchen M., J. Chem. Soc., C1966, 2295.
96. Bapat J. P., Black D. St. C., Chem. Comm., 1967, 73.
97. Meyer E., Griffin G. W., Angew. Chem., 79, 648 (1967); Angew. Chem. int. ed., 6, 634 (1967).
98. Sakai S., Fujii S., Kitamura M., Ishii Y., J. Polymer Sci., 3, 955 (1965); C. A., 64, 3691d (1966).

99. Голланд. пат. 6600771 (1966), C. A., 66, 2983v (1967).
100. Kaneko C., Yamada S., Chem. Pharm. Bull. (Tokio), 14, 555 (1966); Kaneko C., Yamada S., Ishikawa M., Tetrahedron Letters, № 19, 2145 (1966); Kaneko C., Yamada S., Yokoe I., Tetrahedron Letters № 39, 4701 (1966); Kaneko C., Yamada S., Yokoe I., Ishikawa M., Tetrahedron Letters, № 20, 1873 (1967); Buchardt O., Tetrahedron Letters, № 29, 2741 (1967).
101. Boud D. R., Tetrahedron Letters, 4561 (1968); Montanari F., Moretti I., Torre G., Chem. Comm. 1968, 1694.
102. Mannschreck A., Linsz J., Seitz W., Ann., in druck.
103. Oine T., Mukai T., Tetrahedron Letters, 157 (1969).

ДИАЗИРИДИНЫ

Диазиридины (*1*) содержат два атома азота в насыщенном трехчленном цикле. При нумерации атом углерода получает порядковый номер 3. Название «диазиридины» стало общепринятым. В более старой литературе, в которой для диазиридинов ошибочно предлагалась альтернативная структура гидразонов (*2*), их называли «гидразиметиленами». Приставка «гидрази» недавно вновь была предложена для того, чтобы без особых затруднений включить диазиридины ряда стероидов в номенклатуру стероидных кетонов, лежащих в их основе [1]. Первые аутентичные диазиридины называли также изогидразонами [2] и диазациклопропанами [3].

```
R\   /N—R'      R\         /R'
   C  |            C=N—N
R/   \N—R'      R/         \R'
     1                2
```

Диазиридины — изомеры гидразонов. Они почти всегда могут быть превращены в гидразины и часто являются промежуточными соединениями в синтезах гидразинов, имеющих препаративное значение. Напротив, синтез диазиридинов из производных гидразинов никогда не удавался. Трехчленный цикл может быть образован лишь путем замыкания N—N-связи*).

*) Некоторые описанные в литературе попытки синтезов диазиридинов из альдегидов и производных гидразина в действительности не привели к получению диазиридинов. Например: C. Plessing, Arch. Pharmaz., 297, 240 (1964).

Как и в случае оксазиридинов, первые аутентичные диазиридины были получены независимо друг от друга и почти одновременно тремя группами исследователей. Однако в противоположность синтезам оксазиридинов первые синтезы диазиридинов не были преднамеренными.

I. СИНТЕЗ ДИАЗИРИДИНОВ

1. СИНТЕЗ ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРАМИНА ИЛИ N-ХЛОРАЛКИЛАМИНОВ

При попытке получить производное тетразина *6* взаимодействием 3,4-дигидроизохинолина (*3*) с N-хлорметиламином [уравнение (1)] Шмитц наблюдал образование соединения, обладающего основным характером и молекулярным весом, равным $^1/_2$ молекулярного веса соединения *6*. При действии кислот новое соединение превращается в соль катиона *5*, последний со щелочами дает желаемое тетразиновое производное *6*. Для неизвестного соединения была сразу предложена диазиридиновая структура (*4*).

CH_3-NHCl; $H^{\oplus}$; $^{\ominus}OH$; N–CH_3; NH–CH_3; CH_3; H_3C

3, *4*, *5*, *6* (1)

Абендрот и Генрих [2, 5] попытались получить гидразин хлорированием аммиака в газовой фазе. Для предотвращения дальнейшего хлорирования образующегося гидразина в реакцию вводили пары ацетона. Вместо ожидаемого азина ацетона они получили соединение, изомерное гидразону ацетона, которому было приписано строение 3,3-диметилдиазиридина (*7*)

H_3C, H_5C_2, C, NH, NH (*8*); H_3C, H_3C, CO $\xrightarrow{NH_3;\ Cl_2}$ H_3C, H_3C, C, NH, NH (*7*) (2)

Паулсеном [3, 6] при разработке нового метода синтеза гидразина было показано, что при взаимодействии продуктов газофазного хлорирования аммиака с жидкими алифатическими кетонами также образуются диазиридины. Например, из бутанона почти количественно получился диазиридин *8*.

Во всех трех перечисленных способах синтеза диазиридинов N-галогенсоединения играли решающую роль: они либо реагировали с основанием Шиффа — 3,4-дигидроизохинолином (*3*), либо с системой кетон — аммиак. Вскоре было показано, что опубликованные в 1959 г. примеры образования таких соединений не являются единичными, а могут служить отправным пунктом нового метода синтеза, обладающего чрезвычайно широкими границами применения [7, 8]. За короткий срок было получено большое число диазиридинов. В следующих разделах они расположены по степени алкилирования атомов азота цикла; подобное расположение материала служит лишь целям систематики, а не соответствует различным вариантам синтеза.

а. 3,3-ДИАЛКИЛДИАЗИРИДИНЫ

При синтезе 3,3-диалкилдиазиридинов можно широко варьировать не только исходные кетоны (табл. 1), но также и условия реакции. С одинаковым успехом можно работать и в газовой фазе и в растворе. Абендрот и Генрих [2, 5] проводили реакцию [уравнение (2)] в газовой фазе. В течение 1 *час* вводили в реакцию 100 молей аммиака и 5 молей ацетона в виде пара и затем 2 моля хлора. При давлении 0,3 *атм* устанавливалась температура 85—90°. 3,3-Диметилдиазиридин (*7*) образовывался с выходом 75%.

По методу Паулсена и Хука [3, 6] хлорирование аммиака и реакцию с кетоном проводят раздельно. Смесь хлорамина и аммиака, получающуюся при хлорировании в газовой фазе, вводят в алифатический кетон или в раствор этого кетона. Применяют разнообразнейшие растворители — от воды до лигроина. В некоторых случаях целесообразно применять полярные растворители, так как они повышают растворимость аммиака в реакционной среде, в других случаях, чтобы подавить конкурирующие реакции между кетоном и аммиаком, растворимость аммиака необ-

ходимо снизить, что достигается применением неполярных растворителей.

Диазиридины образуются также с хорошими выходами при пропускании газообразных аммиака и хлора в жидкий кетон, например из диэтилкетона с высоким выходом образуется диазиридин [3].

Можно обойтись без газофазного хлорирования аммиака, получая хлорамин из раствора аммиака в метиловом спирте и *трет*-бутилгипохлорита при низкой температуре [9].

При использовании жидкого аммиака выходы соединений *7* и *8* достигают 93—96% [10].

Таблица 1

3,3-Диалкилдиазиридины (*9*) из кетонов, аммиака и хлорамина

$$RR'CO + NH_3 + NH_2Cl \rightarrow RR'C(NH)_2 \quad (\mathbf{9}) \qquad (3)$$

R	R'	Выход, %	Т. кип.,[a] °C	Т. пл., °C	Литература
Метил	Метил	75	106(760)	40	2, 5, 11
Метил	Этил	99	32(17)	22	3, 6, 12
Этил	Этил	95—97	58(24)	56	3, 6
Метил	*н*-Пропил	—	48(15)	—10	3
Метил	Изопропил	—	67(50)	55—56	3, 13
н-Пропил	*н*-Пропил	33	73(11)	1	9
Метил	Изобутил	88	55(13)	—	10б
Этил	Амил	—	78(2)	—	10б
Метил	Бензил	52	—	73	14

[a] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).

В табл. 1 приведены все 3,3-диалкилдиазиридины, полученные с помощью различных вариантов хлораминного метода. Видно, что алифатические насыщенные кетоны дают очень хорошие выходы. Отметим, что реакции идут особенно успешно с кетонами, не содержащими двойных связей и имеющими не более одного разветвления алкильной цепи в α-положении.

Из ароматических кетонов упомянут [10г] лишь один — ацетофенон. Выход не указан, но, по-видимому, он должен быть невелик.

В последние годы на основе синтеза диазиридинов разработан метод получения гидразина, который может заменить синтез гидразина по Рашигу [15, 16]. Этот так называемый «Bergbau-метод», основывающийся на упомянутых выше патентах [6, 10, 12], разработан Паулсеном и протекает по следующей схеме:

NH_3 + Cl_2 + Бутанон → 3-метил-3-этилдиазиридин (8) (H_3C, H_5C_2 при C; два NH) + NH_4Cl

8 —H_2SO_4→ $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ + Бутанон

8 —$H^{\oplus}$, 50°→ Азин бутанона —H_2O, 130—180°, 5—10 *атм*→ $N_2H_4 \cdot H_2O$ + Бутанон

Сначала из бутанона при действии аммиака и хлора получают 3-метил-3-этилдиазиридин (*8*). Соединение *8* гидролизуют водной серной кислотой до гидразинсульфата, либо его превращают в присутствии кислого катализатора и избытка кетона при 50° в азин бутанона, который может быть расщеплен водой при 130—180° и 5—10 *атм* непосредственно в гидразингидрат. В обоих методах кетон регенерируется. В то время как метод Рашига позволяет получать гидразин лишь с выходом 60%, выход по Bergbau-методу составляет 90%. Концентрация гидразина, которая в методе Рашига не должна превышать 2% во избежание слишком сильного разложения гидразина, может в Bergbau-методе составлять 7%. Большие затраты энергии на упаривание в методе Рашига, где работают с водными растворами, снижаются в Bergbau-методе, в котором должен быть отогнан лишь бутанон. В связи с этим расход энергии в новом способе значительно ниже, чем в методе Рашига.

Метод Абендрота [уравнение (2)], основывающийся на превращении ацетона в 3,3-диметилдиазиридин, по-видимому, в настоящее время также может быть использован как технический способ получения гидразина [15].

б. БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАЗИРИДИНЫ ИЗ АЛЬДЕГИДОВ

В метанольном растворе аммиака альдегиды также реагируют с аммиаком и хлорамином, образуя диазиридины. Однако выделяют не 3-алкилдиазиридины (*10*), а продукты, содержащие еще две молекулы альдегида и третий атом азота — диазиридинотриазолидины (*11*) [17].

$$\begin{matrix} R{-}CHO \\ NH_3 \\ NH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow \left[\text{H(R)C}\langle \text{NH-NH} \rangle \right] \longrightarrow \text{H(R)C}\langle \text{N-N} \rangle \text{ (N-CH(R)-NH-CH(R)-N) } \quad (4)$$

10 *11*

С простыми алифатическими альдегидами реакция протекает с хорошими выходами (табл. 2). При использовании бензальдегида получается лишь удовлетворительный выход.

Таблица 2

3,5,3'-Триалкилдиазиридино-(1', 2':1, 2)-1,2,4-триазолидины (*11*) из альдегидов, аммиака и хлорамина [уравнение (4)]

Альдегид	Выход, %	Т. пл., °С	Литература
Ацетальдегид	46	114—115	17
Пропионовый альдегид	74	104—105,5	17
н-Масляный альдегид	80	84—86	17
Изомасляный альдегид	59	143—144	18
Триметилацетальдегид	72	92—95	18, 19
Метилэтилацетальдегид	73	127—128,5	18
Бензальдегид	32	160—162	17

в. 1,3-ДИАЛКИЛДИАЗИРИДИНЫ И 1,3,3-ТРИАЛКИЛДИАЗИРИДИНЫ

Алифатические основания Шиффа реагируют с хлорамином в эфирном растворе с образованием 1-алкилдиазиридинов (*12*) [20, 21]

Из данных табл. 3 видно, что выходы практически не зависят от аминсодержащего компонента основания Шиф-

$$R'R''C{=}N{-}R'' + NH_2Cl \rightarrow \text{R'RC(NH)N–R''}\ (12) \qquad (5)$$

Таблица 3

Диазиридины из оснований Шиффа и хлорамина [уравнение (5)]

Основание Шиффа		Выход, %	Т. пл., °С	Литература
карбонилсодержащий компонент	аминсодержащий компонент			
Ацетальдегид	Циклогексиламин	46	30	21
Пропионовый альдегид	»	55	28	21
Энантовый альдегид	»	54	18	21
Энантовый альдегид	*н*-Бутиламин	53	16	21
н-Масляный альдегид	Бензиламин	26	13	21
Ацетон	Изопропиламин	40	—9	21
Ацетон	Циклогексиламин	64	17	21
Циклогексанон	»	71	36	21

фа. Можно варьировать и карбонилсодержащий компонент. Основания Шиффа из алифатических кетонов реагируют так же гладко, как и из алифатических альдегидов. По-видимому, не имеет особого значения и величина алкильного радикала, находящегося у атома азота. Основания Шиффа циклогексиламина реагируют не хуже, чем основания Шиффа *н*-бутиламина. Напротив, из ароматических аминов синтез диазиридинов еще не удалось осуществить: анил циклогексанона при взаимодействии с эфирным раствором хлорамина дал лишь хлоримид циклогексанона (*13*) [7]

$$C_6H_{10}{=}N{-}C_6H_5 + NH_2Cl \rightarrow C_6H_{10}{=}N{-}Cl + C_6H_5{-}NH_2 \qquad (6)$$

13

г. 1,2,3-ТРИАЛКИЛДИАЗИРИДИНЫ

Из известных реакций хлорамина лишь немногие могут быть перенесены на N-хлоралкиламины. Последние являются более слабыми аминирующими средствами, к тому же

в данном случае может происходить внутримолекулярное элиминирование HCl, что снижает применимость N-хлоралкиламинов (*14*) в органическом синтезе. Например, все попытки провести синтез гидразина по Рашигу не с хлорамином, а с N-хлоралкиламинами потерпели неудачу. Поэтому казалось удивительным, что при синтезе диазиридинов без труда удалось заменить хлорамин на N-хлоралкиламины. Основания Шиффа реагируют с N-хлоралкиламинами (*14*) в эфирном растворе с образованием трехчленного цикла [20, 22]

$$\begin{matrix} R{-}CH{=}N{-}R' \\ R''{-}NH{-}Cl \\ \mathit{14} \end{matrix} \longrightarrow \underset{\mathit{15}}{\text{(H)(R)C}\langle N{-}R'' , N{-}R' \rangle} \qquad (7)$$

Выходы 1,2,3-триалкилдиазиридинов приведены в табл. 4. В этой же таблице приведены и данные о синтезе диазиридинов из 3,4-дигидроизохинолина (*3*) и из его 7-метильного производного. В отличие от всех других примеров,

Таблица 4

Синтез 1,2,3-триалкилдиазиридинов (*15*) из оснований Шиффа и N-хлоралкиламинов (*14*)
[уравнение (7)]

Алкильная группа			Выход, %	Т. кип.,[а] °C	Литература
в альдегиде R—CHO	в амине R′—NH₂	в N-хлоралкиламине R″—NHCl			
Метил	*н*-Бутил	*н*-Бутил	64	50—51(1,5)	22
Этил	Циклогексил	Метил	57	92—93(12)	22
н-Пропил	*н*-Бутил	*н*-Бутил	71	64—66(0,02)	22
н-Гексил	*н*-Бутил	Метил	63	79—81(0,6)	22
н-Гексил	*н*-Бутил	*н*-Бутил	53	106—107(0,8)	22
н-Гексил	Метил	Метил	68	42—43(1)	22
н-Пропил	*н*-Бутил	Метил	42	49—51(0,02)	22
н-Пропил	*н*-Бутил	*н*-Пропил	50	60—62(0,02)	22
н-Пропил	*н*-Бутил	Этил	55	55—57(0,02)	22
3,4-Дигидроизохинолин (*3*)		Метил	50	111,5—113(10)	23
7-Метил-3,4-дигидроизохинолин		Метил	69	68,5—70[б]	23

[а] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).
[б] Приведена температура плавления.

представленных в таблице, эти оба превращения осуществлялись в водно-щелочном растворе.

При синтезе диазиридинов по уравнению (7) величина N-алкильного остатка основания Шиффа не влияет на выход. Основание Шиффа циклогексиламина реагирует столь же гладко, как и основание Шиффа метиламина. Напротив, имеет значение величина алкильной группы N-галогенкомпонента. N-Хлоралкиламины со вторичным алкильным радикалом не образуют диазиридинов. Влияние величины первичных алкильных групп N-хлоркомпонента проявляется при синтезе диазиридинов с двумя различными N-алкильными радикалами. Синтез затруднен тогда, когда алкильный радикал хлораминного компонента больше, чем N-алкильный радикал основания Шиффа. Результаты синтеза диазиридина *16*, содержащего в качестве заместителя у азота метильный или бутильный радикал, в значительной степени зависят от характера исходных соединений. При взаимодействии основания Шиффа бутиламина с N-хлорметиламином получен диазиридин *16* с выходом 63%

$$C_6H_{13}—CH{=}N—C_4H_9 \quad CH_3—NHCl \longrightarrow \underset{16}{\text{H}(C_6H_{13})\text{C}<(N—CH_3)(N—C_4H_9)} \qquad (8)$$

Напротив, из основания Шиффа метиламина и N-хлорбутиламина получили смесь веществ, из которой наряду с несимметричным диазиридином *16* удалось выделить оба симметричных диазиридина *17* и *18* [22]

$$C_6H_{13}—CH{=}N—CH_3 \quad C_4H_9—NHCl \longrightarrow \underset{16}{\text{H}(C_6H_{13})\text{C}<(N—CH_3)(N—C_4H_9)} + \underset{17}{\text{H}(C_6H_{13})\text{C}<(N—CH_3)(N—CH_3)} + \underset{18}{\text{H}(C_6H_{13})\text{C}<(N—C_4H_9)(N—C_4H_9)} \qquad (9)$$

Следовательно, даже в мягких условиях диазиридинового синтеза необходимо считаться с реакциями обмена [уравнение (10)] и хлорирования [уравнение (11)] аминных групп основания Шиффа. Обе реакции возможны, если неблагоприятное замещение у азота замедляет замыкание кольца. Поэтому рекомендуется при синтезе несимметричных диазиридинов использовать амин, имеющий больший алкильный радикал в составе основания Шиффа

$$R—CH=N—CH_3 + C_4H_9—NH_2 \rightleftarrows R—CH=N—C_4H_9 + CH_3—NH_2 \quad (10)$$

$$CH_3—NHCl + C_4H_9—NH_2 \rightleftarrows CH_3—NH_2 + C_4H_9—NHCl \quad (11)$$

Тетраметилдиазиридин (19) был получен Абендротом путем газофазного хлорирования метиламина в присутствии ацетона [24]

$$(H_3C)_2C=O + CH_3—NH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{19}{(H_3C)_2C\langle N(CH_3)—N(CH_3)\rangle} \quad (12)$$

2. СИНТЕЗ ДИАЗИРИДИНОВ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОКСИЛАМИН-О-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Гидроксиламин-О-сульфокислота реагирует в диазиридиновом синтезе в принципе аналогично хлорамину. Но ее применение имеет определенные преимущества: кислота представляет собой стабильное, лишенное запаха соединение, она может быть приготовлена впрок и ее легко дозировать. С недавнего времени эта кислота стала продажным продуктом. Благодаря нерастворимости в эфире ее легко можно отделить от большинства органических веществ. При работе с ней почти не возникают неприятные побочные продукты. Катализируемое основаниями разложение гидроксиламин-О-сульфокислоты практически приводит к образованию только азота и аммиака. Побочные, часто неприятные хлорсодержащие продукты, получающиеся в реакциях с хлорамином, здесь отсутствуют.

Но главное преимущество гидроксиламин-О-сульфокислоты перед хлорамином заключается в ее бо́льшей реакционной способности. Различные кетоны, которые не образуют диазиридинов с хлорамином, реагируют с гидроксиламин-О-сульфокислотой. Особенно реакционноспособные карбонильные соединения, такие, как циклогексанон или ацетон, могут превращаться в водном растворе и давать диазиридины с выходом приблизительно 80% теорет. В некоторых менее благоприятных случаях следует использовать безводные растворители, как правило,— метиловый спирт. Как показано в разделе, посвященном механизму синтеза диазиридинов, отщепление воды происходит не на необратимой стадии образования трехчленного цикла, а в предшествующей равновесной стадии реакции (присутствие воды нежелательно, так как равновесие сдвигается влево)

$$\begin{array}{l} R'R\,CO \\ NH_2{-}OSO_3H \ (\mathbf{20}) \\ NH_3 \end{array} \rightleftarrows R'R\,C(NH_2)(NH{-}OSO_2^{\ominus}) \longrightarrow R'R\,C\!<\!\underset{NH}{\overset{NH}{|}} \ (\mathbf{9}) + H_2O \qquad (13)$$

В случае мало реакционноспособных кетонов можно достигнуть цели, если использовать вместо кетона его основание Шиффа [9], которое в метанольном растворе аммиака быстро обменивает свой аминный компонент на аммиак, так что реакция протекает без отщепления воды. Таким образом, можно получить, например, диазиридины из циклопентанона, циклогептанона и ацетофенона, которые в прямых реакциях из кетонов не образуются. Как правило, для этого используют основания Шиффа циклогексиламина.

Для очень мало реакционноспособных кетонов и этот вариант не подходит. Пинаколин, бензофенон или камфора не образуют диазиридинов. Условия реакции не удается сделать более жесткими, так как при этом гидроксиламин-О-сульфокислота начинает реагировать с аммиаком.

Таблица 5

3,3-Диалкилдиазиридины из кетонов, аммиака и гидроксиламин-О-сульфокислоты [уравнение (13)]

Пример	Кетон	Условия[а]	Выход, %	Т. кип.[б], °С	Т. пл., °С	Литература
1	Ацетон	В	80[в]		40	25
2	Циклопентанон	ОШ	19		75	26
3	Циклогексанон	В	61—70		104—107	27
4	4-Метилциклогексанон	В	37		81— 82	28
5	Циклогептанон	ОШ	30		40	29
6	Ацетол	М	38[в]	62(0,05)	42	30
7	Ацетоин	М	80[в]	58—63(0,04)	52	30
8	2-Оксициклогексанон	М	45		133	31
9	2-Оксициклогептанон	М	19		64—65	30
10	Диацетоновый спирт	М	50			30
11	3,4-Диокси-4-метилпентанон-2	М	67			30
12	4-Диметиламинобутанон-2	М	41			30
13	8-Тиабицикло-(3, 2, 1)-октанон-3	М	33		169—171	28
14	Ацетофенон	ОШ	9	73—80(12)	41—42	9
15	5α-Андростанол-17β-он-3-ацетат	М	68		154—156	1
16	5α-Андростанол-17β-он-3	М	54		149—151	1
17	17α-Метил-5α-андростанол-17β-он-3	М	56		175—178	1
18	5β-Андростандион-3,17	М	53		150—152	1
19	17-Метил-5α-андростанен-9(11)-ол-17β-он-3	М	32		192—196	1

[а] Условные обозначения: В — в воде; М — в метиловом спирте; ОШ — кетон в виде основания Шиффа.

[б] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).

[в] Выход установлен титрованием.

[г] Диазиридин образуется в положении 3.

Реакция кетонов с аммиаком и гидроксиламин-О-сульфокислотой — эффективнейший способ синтеза 3,3-диалкилдиазиридинов. Поэтому в табл. 5 представлены данные не только о синтезах с простыми кетонами, но также и о синтезах с оксикетонами, аминокетонами, ацетофеноном, а также ряд синтезов диазиридинов из стероидных кетонов.

Если заменить аммиак первичными алифатическими аминами, то получатся с хорошими выходами 1-алкилдиазиридины [25—27]

$$\begin{matrix} R{-}CO{-}R' \\ R''{-}NH_2 \\ NH_2{-}OSO_3H \end{matrix} \longrightarrow \underset{\mathbf{12}}{\begin{matrix} R' & & NH \\ & C & | \\ R & & N{-}R'' \end{matrix}} \longrightarrow R''{-}NH{-}NH_2 \qquad (14)$$

С циклогексаноном или ацетоном (в качестве карбонильного компонента) можно работать в водном растворе. В некоторых примерах, представленных в табл. 6, диазиридины являются лишь промежуточными невыделяемыми продуктами при синтезе алкилгидразинов.

Таблица 6

1,3,3-Триалкилдиазиридины из кетона, амина и гидроксиламин-О-сульфокислоты [уравнение (14)]

Кетон	Амин	Выход, %	Т. пл., °С	Литература
Ацетон	Метиламин	70[а]	0—3	32
Бутанон	»	75	113(760)[б]	32
Циклогексанон	»	80	35—36	33
Циклогексанон	*н*-Пропиламин	—	—	25
Циклогексанон	*н*-Бутиламин	48[в]	—	32
Циклогексанон	Циклогексиламин	53	35—36	26
Циклогексанон	Бензиламин	83[в]	—	32
Фенилацетон	Метиламин	60	76(0,75)[б]	14
Ацетофенон	»			14
Бензальдегид	»			14

[а] Выход перед выделением установлен титрованием.

[б] Приведена температура кипения; в скобках указано давление (*мм рт. ст.*).

[в] Продукт не выделен.

3,4-Дигидроизохинолин также реагирует с гидроксиламин-О-сульфокислотой, давая диазиридин *21* с выходом 38% [34]

$$\mathbf{3} \xrightarrow{NH_2-OSO_3H} \mathbf{21} \qquad (15)$$

Принципиально возможен синтез диазиридина с применением N-алкилгидроксиламин-О-сульфокислоты: N-метилгидроксиламин-О-сульфокислота дает с циклогексаноном и аммиаком диазиридин *22* [33].

$$C_6H_{10}{=}O \xrightarrow{CH_3-NH-OSO_3H;\ NH_3} \mathbf{22}\ (NH,\ N-CH_3) \qquad (16)$$

Во всех до сих пор обсужденных примерах синтеза диазиридинов отсутствует синтез диазиридина, производного от формальдегида. Его синтез удалось осуществить лишь после того, как был выяснен механизм образования трехчленного цикла.

3. МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ДИАЗИРИДИНОВ

Большинство реакций образования трехчленных циклов, в особенности содержащих гетероатомы, протекают как внутримолекулярные S_N2-реакции [35]

$$-X \longrightarrow \triangledown \qquad (17)$$

Отщепляющаяся группа X, как правило галоген, вытесняется нуклеофильной группой, находящейся в положении 3. Нуклеофильными группами могут быть: карбанион, алкоксил, меркаптид или аминный азот, при этом образуются соответственно циклопропаны, эпокиси, эписульфиды или азиридины.

Образование диазиридинов из оснований Шиффа и хлорамина подходит под эту схему, если принять первоначальное присоединение хлорамина по C—N-двойной связи

$$\text{>C=N–R'} \xrightarrow{NH_2Cl} \text{R'–}\overset{..}{N}\text{H–C(<)–NH–Cl} \;\; (23) \longrightarrow \text{R'–NH–C(<)–NH (диазиридин)} \qquad (18)$$

$$\text{>CO} + \text{R'–NH}_2 + NH_2Cl \longrightarrow 23$$

Тогда замыкание кольца диазиридина из аддукта *23* можно рассматривать как внутримолекулярный синтез гидразина по методу Рашига [23].

Промежуточное соединение *23* могло бы образоваться непосредственно из хлорамина, карбонильного соединения и амина путем аминоалкилирования. Основание Шиффа не является необходимой промежуточной ступенью, однако есть основание полагать, что даже при синтезе диазиридинов из кетона, аммиака и гидроксиламин-О-сульфокислоты прежде всего образуется кетимин [1].

Промежуточное соединение аминального типа, соответствующее соединению *23*, в случае образования диазиридина из гидроксиламин-О-сульфокислоты было описано в уравнении (13). Уже грубые кинетические исследования исключают механизм образования трехчленного цикла через промежуточную стадию с электронным секстетом («нитрен»), аналогичный карбеновому механизму. Образование диазиридинов протекает на несколько порядков быстрее, чем саморазложение хлорамина в отсутствие карбонильного соединения и амина.

Следовательно, карбонильное соединение и амин присоединяют хлорамин, что исключает нитреновый механизм [35]

$$NH_2Cl \xrightarrow{^{\ominus}OH} NH \xrightarrow{\text{>C=N–R'}} \text{>C(–NH–N(R')–)} \qquad (19)$$

Аналогично протекает процесс и при образовании диазиридинов из гидроксиламин-О-сульфокислоты.

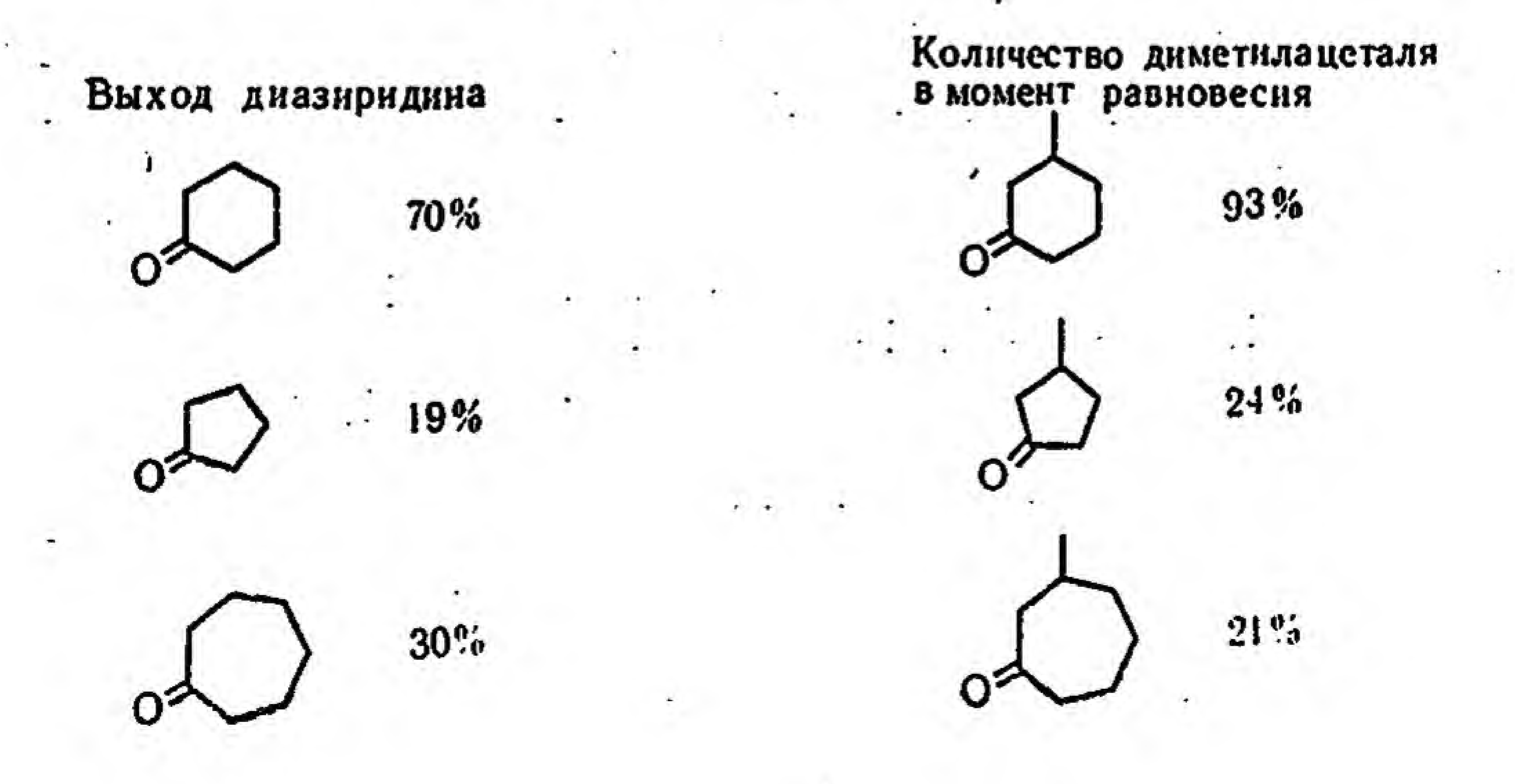
Механизм образования диазиридинов, предлагаемый в уравнениях (13) и (18), объясняет многие наблюдения.

1. Циклогексанон образует диазиридин значительно легче, чем циклопентанон или циклогептанон (пример 2, 3 и 5 в табл. 5). Максимум выхода при применении шестичленного кетона типичен для реакций присоединения по карбонильной группе [36].

2. Чем неблагоприятнее положение равновесия для обратимой реакции присоединения по карбонилу в случае различных кетонов, тем тщательнее нужно следить за отсутствием воды в реакционной смеси. Это также указывает на то, что образованию трехчленного цикла предшествует конденсация, протекающая с отщеплением воды. Этот факт не противоречит, однако, первоначальному образованию оснований Шиффа.

3. Существование равновесия между карбонильным соединением и ацеталеподобным промежуточным соединением *23* (при образовании диазиридинов) подтверждается сравнением выходов диазиридинов некоторых кетонов с положением равновесия при образовании диметилацеталей этих или аналогичных по структуре кетонов. Указанные выходы диазиридинов взяты из табл. 5 или из опытных данных Кирха, Кенде и Вайса по стероидным кетонам, в которых диазиридины или не образовывались или не выделялись, а тотчас же дегидрировались до диазиринов [1].

Сопоставление выходов диазиридинов из некоторых кетонов и количества образования диметилацеталей в момент равновесия при стандартных условиях [37].



Видно, что порядок величин попарно согласуется. Следовательно, образование диазиридинов подчиняется, вероятно, таким же стерическим ограничениям, как и образование ацеталей [37]. Реакция идет особенно гладко с шестичленными кетонами, но заметно затруднена при наличии соседней метильной группы и совершенно не протекает при наличии стоящей рядом геминальной диметильной группы. В ряду стероидов реакция протекает гладко в положении 3; в положении 2 реакция значительно затруднена вследствие проявления 1,3-диаксиального взаимодействия; в положениях 11, 17 и 20 вообще не происходит образования диазиридинов [1].

4. Зависимость образования диазиридинов от стерических факторов, наблюдаемую прежде всего при реакциях с N-хлоралкиламинами, трудно совместить с нитреновым механизмом. Напротив, при замыкании цикла в соответствии с уравнением (18), когда с противоположной стороны атакуется азот, связанный с хлором, следует ожидать стерических препятствий при наличии алкильных заместителей.

5. Замыкание цикла путем внутримолекулярной S_N2-реакции наиболее вероятно при образовании трехчленного цикла [38]. Реакция между амином и хлорамином как реакция замыкания кольца для больших циклов не дает

таких хороших выходов, как для трехчленного цикла. Например, образование пятичленного цикла в соответствии с уравнением (20) протекает лишь с выходом 33% [39]. Но реакция дает почти количественный выход, если оба реакционных центра дополнительно связываются формальдегидом (*24*), так что замыкается трехчленный цикл (*25*) [40].

$$H_2N{-}CH(R){-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \xrightarrow[R=H]{NaOCl} \text{(пиразолидин, NH–NH)} \qquad (20)$$

$$\downarrow R=CH_3;\ CH_2O;\ NaOCl$$

$$\underset{24}{\text{(}H_3C\text{-гексагидропиримидин, N-Cl)}} \longrightarrow \underset{25}{\text{(}H_3C\text{-диазабицикл, N–N)}} \qquad (21)$$

6. В противоположность «нитреновому» механизму (уравнение 19) образование трехчленного цикла по уравнению (18) позволяет предполагать, что реакция не будет катализироваться основаниями. Действительно, добавка едкого натра не влияет на образование диазиридина из кетонов, аммиака и хлора [3].

7. Геминальное промежуточное соединение *23*, предполагаемое при образовании диазиридинов, может быть получено также при присоединении первичного амина к хлоримиду.

Действительно, реакция хлоримида циклогексанона (*26*) с *н*-пропиламином дает с выходом 65% диазиридин *27* [41]*)

---

*) Уже в 1956 г. в патенте [43] сообщалось, что взаимодействие хлоримида циклогексанона с аммиаком приводит к соединению, которое может гидролизоваться до гидразина. Соединение, которое имеет температуру плавления пентаметилендиазиридина, не было, однако, в то время идентифицировано как диазиридин, а рассматривалось как гидрат гидразона циклогексанона.

$$\text{26} + н\text{-}C_3H_7\text{—}NH_2 \rightarrow \text{(циклогексан)}(NH\text{—}н\text{-}C_3H_7)(NH\text{—}Cl) \rightarrow \text{27} \quad (22)$$

26: циклогексилиден=N—Cl; н-C_3H_7—NH_2

27: спиро-диазиридин, N—н-C_3H_7, NH

Аналогично диазиридины могут быть получены при взаимодействии О-сульфокислоты оксима циклогексанона (*28*) с аммиаком или метиламином [уравнение (23)] [42]. Продукт присоединения амина к О-сульфонату оксима (*29*) соответствует промежуточному продукту диазиридинового синтеза из циклогексанона, гидроксиламин-О-сульфокислоты и амина, уже представленному уравнением (13)

$$\text{28 } (=N\text{—}OSO_3H) + R\text{—}NH_2 \rightarrow \text{29 } (NH\text{—}R,\ NH\text{—}OSO_3^{\ominus}) \rightarrow \text{(спиро-диазиридин } N\text{—}R,\ NH) \quad (23)$$

R=H: 50%

R=CH_3: 52%

8. Незамещенные у азота оксазиридины (*30*) гладко переносят свою NH-группу на основание Шиффа с образованием диазиридинов [уравнение (24)] [44]. У N-алкилированных оксазиридинов эта реакция не наблюдается. Это различие становится сразу понятным, если считать, что реакция начинается с присоединения к основанию Шиффа и образования соединения 31.

$$R\text{—}CH{=}N\text{—}R' + \text{30 } (R_2C\text{(NH)(O)}) \rightarrow \text{31} \rightarrow \text{(H)(R)C(N—R')(NH)} + R\text{—}CO\text{—}R \quad (24)$$

30, 31

Ни один из приведенных выше аргументов, взятый в отдельности, не доказывает строго, что диазиридиновый синтез протекает через образование промежуточного геминального соединения. Однако взятые все вместе они подтверждают этот механизм. Вероятность этого механизма подтверждается еще и тем, что, используя его как рабочую гипотезу, удалось осуществить синтез трехчленных циклов, бывших ранее недоступными.

4. ДИАЗИРИДИНЫ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Если не основание Шиффа, а геминальное соединение (*23*) является первой стадией при образовании диазиридина, то формальдегид, который, как правило, не образует оснований Шиффа, тоже может служить исходным соединением при синтезе диазиридинов. Формальдегид особенно склонен к образованию геминальных групп; взаимодействие формальдегида с первичными алифатическими аминами приводит, как правило, к гексагидротриазинам, тримерам оснований Шиффа.

Предположение о том, что конденсация формальдегида с первичными аминами в щелочной среде останавливается на стадии геминального соединения *32*, подтвердилось. Каждая последующая конденсация должна была бы происходить при взаимодействии формальдегида с N-атомами соединения *32*, которые менее реакционноспособны, чем N-атомы в исходном амине, и поэтому в отсутствие какого-либо кислотного катализатора реакция не имела бы места. 1,2-Диалкилдиазиридины (*33*) [40] можно получать (см. табл. 7), если конденсировать формальдегид в присутствии едкого натра с двумя молекулами первичного амина и в полученный раствор добавлять гипохлорит

$$CH_2O + 2R{-}NH_2 \xrightarrow{^{\ominus}OH} H_2C(NH{-}R)_2 \ (\mathbf{32}) \xrightarrow{NaOCl} H_2C(NH{-}R)(N(Cl){-}R) \longrightarrow H_2C\langle N{-}R / N{-}R \rangle \ (\mathbf{33}) \qquad (25)$$

Метилендиамин (*34*), не содержащий алкильных групп, может быть выделен нейтрализацией из его сульфата [45] или из *бис*-трихлорацетильного производного *35* щелочным гидролизом на холоду. При последующем действии гипохлорита происходит циклизация; однако образующийся диазиридин (*36*) тотчас же дегидрируется гипохлоритом до диазирина [46]

Таблица 7

1,2-Диалкилдиазиридины из формальдегида, аминов и гипохлорита [уравнение (25)]

Амин	Выход, %	Т. кип.,[а] °C
Метиламин	48	49(760)
Этиламин	31	96—97(760)
н-Пропиламин	53	37,5—38(11)
Изопропиламин	28	125—126(760)
н-Бутиламин	72	34—36(0,015)
Изобутиламин	45	Не выделен
Бензиламин	27	Не выделен
1,3-Диаминобутан	93	57—58(12)

[а] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).

$$H_3\overset{\ominus}{N}{-}CH_2{-}\overset{\ominus}{N}H_3 \longrightarrow H_2C(NH_2)_2\ (34)$$

$$Cl_3C{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}NH{-}CO{-}CCl_3\ (35) \longrightarrow H_2C(NH_2)_2\ (34) \xrightarrow{NaOCl}$$

$$\longrightarrow H_2C\langle_{NH}^{NH}|\ (35) \xrightarrow{NaOCl} H_2C\langle_{N}^{N}\| \qquad (26)$$

Успешный синтез первого представителя ряда диазиридинов (*36*) был осуществлен при использовании продукта кон-

денсации пентаметиленоксазиридина с диметилолмочевиной (*37*) [47]. При нагревании соединения *37* с концентрированным едким натром образуется диазирин *36* с выходом 50%. Но вследствие его высокой растворимости в воде он еще не был выделен

$$\text{37} \longrightarrow H_2C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} \quad \text{36} \qquad (27)$$

Реакция начинается с отщепления в соединении *37* протона от азота. В депротонированном состоянии азот амида кислоты является нуклеофильным. Атака на атом азота оксазиридина с тыльной стороны приводит к замыканию кольца диазиридина и раскрывает цикл, содержащий кислород. В этом случае геминальный промежуточный продукт, предполагаемый в синтезе диазиридина, — стабильное соединение, что подтверждает образование геминальных промежуточных продуктов также и при других синтезах диазиридинов.

С незначительным выходом диазиридин (*36*) может быть получен, если вначале ввести в реакцию гидроксиламин-O-сульфокислоту и диметилолмочевину в кислом растворе, а затем замкнуть диазиридиновый цикл в сильно щелочной среде [48].

$$HOCH_2{-}NH{-}CO{-}NH{-}CH_2OH + NH_2{-}OSO_3H \xrightarrow{H^{\oplus}} {-}CO{-}NH{-}CH_2{-}NH{-}OSO_3H \longrightarrow H_2C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} \quad \text{36} \qquad (28)$$

Выход составляет 9%.

5. ДРУГИЕ СИНТЕЗЫ ДИАЗИРИДИНОВ

а. ДИАЗИРИДИНЫ ИЗ ДИАЗИРИНОВ

Диазиридины могут быть получены из диазиринов присоединением реактивов Гриньяра [уравнение (29)], при этом трехчленный цикл с двумя гетероатомами имеется уже в исходном веществе. Присоединение протекает часто с превосходными выходами и широко применяется для синтеза 1-замещенных диазиридинов (подробно об этом см. в разделе, посвященном диазиринам).

$$R'R\,C\!<\!\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} \xrightarrow{R''-MgX} R'R\,C\!<\!\begin{matrix}NH\\ |\\ N-R''\end{matrix} \qquad (29)$$

б. ЗАМЫКАНИЕ КОЛЬЦА ДИАЗИРИДИНА ПУТЕМ РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДОВ

По-видимому, в одном случае синтез диазиридинов протекает по «нитреновому» механизму. Гексафторизопропилиденимин (*38*) присоединяет азотистоводородную кислоту с образованием 2-аминогексафторизопропилазида (*39*). При облучении последнего ртутной лампой низкого давления происходит отщепление азота и замыкание цикла с образованием 3,3-*бис*-(трифторметил)диазиридина (*40*) [49]

$$\underset{38}{(F_3C)_2C{=}NH} \xrightarrow{HN_3} \underset{39}{(F_3C)_2C(NH_2)N_3} \xrightarrow{-N_2} \underset{40}{(F_3C)_2C\!<\!\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}} \qquad (30)$$

Выход диазиридина (т. пл. 80°) составляет 43%; при нагревании азида до 350° получают 11% диазиридина наряду с 60% изомерного гидразона.

II. СВОЙСТВА ДИАЗИРИДИНОВ; ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРУКТУРЫ

1. СВОЙСТВА ДИАЗИРИДИНОВ

Систематически свойства диазиридинов почти не исследовали. Большинство данных об их реакционной способности получено при их синтезе и изучении превращений.

Все диазиридины бесцветны. Их растворимость и способность к кристаллизации зависят от степени алкилирования атома азота. Соединения, не содержащие заместителей у обоих атомов азота, почти всегда получают в кристаллическом состоянии. Простые алифатические диазиридины, замещенные по одному атому азота, плавятся при комнатной температуре; алкилированные по обоим N-атомам диазиридины при комнатной температуре жидкие. Такое же характерное различие наблюдается в отношении растворимости трех групп диазиридинов. Пентаметилендиазиридин как типичный представитель первой группы плохо растворим в эфире, но очень хорошо растворяется в воде; N,N'-диалкилдиазиридины (если у них не слишком малый молекулярный вес) нерастворимы в воде и смешиваются со всеми органическими растворителями.

Диазиридины, алкилированные по одному атому азота, могут относительно легко экстрагироваться кислотами из органических растворителей. Обычно используют 2 н. кислоты, но для экстракции N,N'-диалкилдиазиридинов необходимо применять кислоты более высокой концентрации. Различна также и способность к солеобразованию. Из некоторых 1,3-диалкилдиазиридинов получены хорошо кристаллизующиеся и стабильные оксалаты [21]. 1,2,3-Триалкилдиазиридины образуют соли лишь при действии цианида двухвалентного железа [8].

Основность диазиридинов пока не измерена. На основании зависимости скорости гидролиза от pH среды ориентировочно считают, что 1-метил-3,3-пентаметилендиазиридин обладает основностью, приблизительно равной основности анилина [35].

Диазиридины весьма стабильны при комнатной температуре. При хранении в течение месяцев даже при 0° происходит медленное разложение [22]. Пентаметилендиазиридин и гексаметилендиазиридин чувствительны к кислороду: первый из них образует при действии кислорода диазирин и перекись водорода. При перегонке диазиридинов следует избегать температур, превышающих 100°.

3,3-Пентаметилендиазиридин несколько менее токсичен, чем следовало бы ожидать для производных гидразина. 3,3-Гидразн-5α-андростанол-17β-ацетат (см. пример 15 в табл. 5) проявляет сильные андрогенные свойства [1].

Дипольный момент 1,2-диэтилдиазиридина (*41*), измеренный в бензоле при 20°, равен 1,98 *дебай*. Диазиридин *35* обладает значительно более высоким дипольным моментом — 2,91 *дебай* (в диоксане) [40], вероятно, вследствие *цис*-фиксированного положения заместителей у азота. Несмотря на сравнимый молекулярный вес, соединение *35* имеет значительно более высокую температуру кипения, чем соединение *41* (см. табл. 7). Из воды соединение *35* гораздо труднее экстрагируется эфиром, чем соединение *41*.

41 *35*

В УФ-области диазиридины, подобно N-алкилоксазиридинам, имеют поглощение лишь в коротковолновой области. Полосу поглощения в области 7 *мк*, наблюдаемую в ИК-спектрах многих диазиридинов, а также N-алкилоксазиридинов, вряд ли можно считать характеристической полосой трехчленного цикла.

Поведение 3,3-пентаметилендиазиридина и 3-метил-3-этилдиазиридина на ртутном капельном электроде указывает на двухступенчатое восстановление протонированной формы диазиридина [50]. На первой стадии происходит двухэлектронное восстановительное расщепление N—N-связи [уравнение (30а)]; после отщепления аммиака кетимид *42* на второй стадии восстанавливается в первичный амин.

$$R_2C(NH)(NH_2^{\oplus}) \xrightarrow{+2e+2H^{\oplus}} R_2C(NH_2)(NH_3^{\oplus}) \xrightarrow{-NH_3} R_2C{=}NH_2^{\oplus}\ (42) \rightarrow R_2CH{-}NH_2 \qquad (30а)$$

До настоящего времени в литературе описан масс-спектр лишь одного диазиридина. 3,3-*бис*-(Трифторметил)диазиридин (*40*) показал молекулярный пик при 180, а также пики при 112, 93, 69 и 29 [49].

2. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРУКТУРЫ ДИАЗИРИДИНОВ

При обсуждении структуры диазиридинов можно исходить из того, что они изомерны гидразонам. Наличие N—N-связи подтверждается тем, что почти все диазиридины могут быть расщеплены до гидразинов. Диазиридиновая группировка несомненно включает лишь один атом С, так как она может быть получена также и из формальдегида. Реакция восстановления также подтверждает, что только один атом углерода является составной частью характерной группы. Атом углерода находится на окислительной ступени карбонильных соединений, так как последние регенерируются как при гидролизе, так и при осторожном восстановлении.

Альтернативную структуру гидразонов можно с самого начала не принимать во внимание. В настоящее время известно много изомерных пар одинаково замещенных гидразонов и диазиридинов. Гидразоны и изомерные им диазиридины значительно отличаются по свойствам. Диазиридины, как и оксазиридины,— очень сильные окислители.

Исследования методами УФ- и ИК-спектроскопии пока мало что дали для подтверждения структуры диазиридинов. Все же спектроскопические данные позволили исключить альтернативные структуры, содержащие C—N-двойные связи.

Измерения углов связей и атомных расстояний у диазиридинов пока отсутствуют*). Однако возможны взаимные переходы между диазиридинами и диазиринами, а для последних геометрия молекулы точно известна. Кроме того, данные, доказывающие трехчленную циклическую структуру оксазиридинов, подтверждают структуру диазиридинов, так как оба класса соединений проявляют глубокую аналогию. Оба типа трехчленных циклов могут образоваться при присоединении аминирующего агента к карбонильному соединению: в присутствии амина получаются диазиридины, в отсутствие его — оксазиридины. Стабильность к кислотному гидролизу, необычная для продуктов карбониль-

---

*) Рентгеноструктурный анализ 3,3-диметил-1-(α-окси-β-трихлорэтил)диазиридина был сделан незадолго до окончания книги [51].

ного присоединения, и сильные окислительные свойства— общие для этих двух типов соединений.

Равноценность атомов азота диазиридинов, которая вытекает из трехчленной циклической структуры, подтверждается следующими аргументами. Циклогексанон дает с метиламином и гидроксиламин-О-сульфокислотой тот же диазиридин *22*, который образуется из циклогексанона, аммиака и метилгидроксиламин-О-сульфокислоты [33]. Это доказывает функциональную равноценность атомов азота

$$C_6H_{10}{=}O \xrightarrow[NH_3;\ CH_3{-}NH{-}OSO_3H]{CH_3{-}NH_2;\ NH_2{-}OSO_3H} C_6H_{10}\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ N{-}CH_3\end{matrix}\right. \quad (31)$$

22

Взаимодействие формальдегида, смеси этиламина и *н*-пропиламина с гипохлоритом дает три диазиридина в отношении 1 : 2 : 1

$$\begin{matrix}H_2CO\\ C_2H_5{-}NH_2\\ C_3H_7{-}NH_2\\ NaOCl\end{matrix} \rightarrow H_2C\left<\begin{matrix}N{-}C_2H_5\\ |\\ N{-}C_2H_5\end{matrix}\right. + H_2C\left<\begin{matrix}N{-}C_2H_5\\ |\\ N{-}C_3H_7\end{matrix}\right. + H_2C\left<\begin{matrix}N{-}C_3H_7\\ |\\ N{-}C_3H_7\end{matrix}\right. \quad (32)$$

При функциональной неравноценности атомов азота должны были бы получиться четыре изомера [40].

В ЯМР-спектре 1,2-диметилдиазиридина (*43*) имеется один сигнал для метильных групп, а в спектре 1,2-дибензоил-3-*трет*-бутилдиазиридина (*44*) — мультиплет лишь в области протонов, находящихся в *орто*-положении.

$$H_2C\left<\begin{matrix}N{-}CH_3\\ |\\ N{-}CH_3\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}H\\ \textit{трет-}C_4H_9\end{matrix}\!\!>C\left<\begin{matrix}N{-}CO{-}C_6H_5\\ |\\ N{-}CO{-}C_6H_5\end{matrix}\right.$$

43 *44*

Прямое доказательство циклической структуры дает положение сигналов протонов у углерода кольца. Значе-

ния химических сдвигов протонов метиленовых групп диазиридинового кольца, приведенные в следующей главе, значительно выше значений, которые следовало бы ожидать для химических сдвигов протонов метиленовых групп, экранированных двумя N-атомами. Смещения в сторону более сильного поля того же порядка, что и смещения, наблюдаемые при переходе от алифатических метиленовых групп к циклопропану. Особенно отчетливо проявляется этот эффект у бициклических диазиридинов *45* и *46*, которые содержат N—C—N-группу диазиридинового цикла и N—C—N-группу в пятичленном цикле. Сигнал протонов диазиридинового цикла сдвинут приблизительно на 2 м. д. в сторону более сильного поля, чем сигналы соответствующих протонов пятичленного цикла [52].

$\tau = 5{,}6$ H, CH_3; $\tau = 7{,}5$ H, H_3C; NH; H, CH_3

45

$\tau = 5{,}9$ H, *трет*-C_4H_9; $\tau = 7{,}8$ H, *трет*-C_4H_9; NH; $\tau = 6{,}3$ H, *трет*-C_4H_9

46

Относительно легкое отщепление N-ацильных групп диазиридинов при действии щелочи находится в контрасте со стабильностью амидов кислот, однако имеет сходство с легким отщеплением ацильных групп в N-ацилазиридинах [53]. Это также подтверждает трехчленную циклическую структуру диазиридинов [18].

3. ИЗУЧЕНИЕ ДИАЗИРИДИНОВ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Изучение спектров ЯМР ряда диазиридинов позволило поставить вопрос об инверсии у трехвалентного азота. Проведенные ранее исследования азиридинов [54—56] и оксазиридинов [6, 54] уже показали, что азот в трехчленном цикле занимает особое положение по сравнению с другими азотсодержащими соединениями. Для азота в азиридинах

скорость инверсии настолько замедлена, что может быть измерена с помощью ядерного резонанса.

Маннщрек, Радеглия, Грюдеманн и Оме [57] изучили спектры ЯМР соединений *43* и *47—52*. Значения химических сдвигов даны в шкале τ. Спектры соединений *43*, *47* и *48* сняты в CCl_4, а спектр соединения *49* — в дифениловом

7,73
7,81

43

50

8,01
7,64
8,94
7,80

47

51

9,07
8,92
8,41
7,83

48

52

8,55
7,64
7,82
9,05

49

эфире. У соединений *43, 47* и *48* был обнаружен лишь один сигнал для обоих протонов метиленовой группы трехчленного цикла. Поэтому *цис*-расположение обоих заместителей у атомов азота и медленная инверсия должны быть сразу исключены. *цис*-Расположение (и так маловероятное) было окончательно исключено дальнейшими исследованиями, в которых было установлено отсутствие быстрой инверсии. В случае медленной инверсии или в случае ее отсутствия из равноценности протонов метиленовой группы трехчленного цикла в соединениях *47* и *48* вытекает *транс*-расположение заместителей при атомах азота. Об отсутствии быстрой инверсии свидетельствуют следующие факты: метиленовые протоны этильной группы соединения *47* не идентичны; был найден спектр типа ABC_3. Следовательно, метиленовые группы должны находиться рядом с асимметрическим центром [58]. Метильные группы изопропильного радикала в соединении *48* имеют также различные химические сдвиги, и здесь изопропильные группы находятся рядом с асимметрическим центром.

Быструю инверсию *трет*-бутильной группы в соединении *49* следует исключить, так как три протона цикла дают спектр типа ABC. В соединении *50* обе метильные группы у углерода кольца не идентичны. То же самое имеет место и для соединений *51* и *52*.

Коалесценция сигналов, расщепленных при комнатной температуре, для соединений *47—52* не наблюдалась при более высоких температурах. Измерения проводили при температурах вплоть до 150°, т. е. до границы термической устойчивости диазиридинов. Свободная энтальпия активации инверсии должна была бы быть больше 17—20 *ккал*.

Исследование, начатое с 1,3-диметил-3-этилдиазиридином [59], показало, что это соединение содержит оба диастереоизомера *53а* и *53б* в неодинаковых количествах. Соотношение составляет 7 : 3, и пока не известно, какой из диастереоизомеров преобладает.

C_2H_5, CH_3 — C — NH, N—CH_3

53а

CH_3, C_2H_5 — C — NH, N—CH_3

53б

III. РЕАКЦИИ ДИАЗИРИДИНОВ

1. РЕАКЦИИ С СОХРАНЕНИЕМ ТРЕХЧЛЕННОГО ЦИКЛА

Реакции диазиридинов могут происходить с сохранением или с раскрытием трехчленного цикла. Первая группа реакций практически охватывает лишь процессы, при которых заместитель присоединяется к азоту кольца или отщепляется от него.

Алкилирование азота кольца общеупотребляемыми алкилирующими средствами еще не разработано, вероятно, вследствие того, что практически любой алкильный заместитель может быть введен при синтезе трехчленного цикла и поэтому последующее алкилирование не представляет интереса. Попытки цианэтилирования были безуспешными. В то же время присоединение диазиридинов к карбонильным соединениям наблюдалось довольно часто.

а. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЗИРИДИНОВ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Хлораль образует с диазиридинами, содержащими по крайней мере один незамещенный атом азота, хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения (*54*) [26, 60]

$$\mathrm{R'R}\,\mathrm{C}\!\begin{array}{l}\diagup\mathrm{NH}\\ \diagdown\mathrm{N{-}R''}\end{array} + \mathrm{CCl_3{-}CH(OH)_2} \rightleftarrows \mathrm{R'R}\,\mathrm{C}\!\begin{array}{l}\diagup\mathrm{N{-}CHOH{-}CCl_3}\\ \diagdown\mathrm{N{-}R''}\end{array} \qquad (33)$$

54

Если оба атома азота не замещены, то присоединяется также одна молекула хлораля. Аддукты пригодны как для характеристики диазиридинов, так и для выделения их из смесей. В присутствии щелочи диазиридины регенерируются; хлораль, выделенный в равновесной реакции, претерпевает щелочное расщепление.

Простейший диазиридин образует аддукт с двумя молекулами циклогексанона (*55*) с т. пл. 104—105° [48]. Так как

при получении диазиридина по уравнению (27) одновременно выделяется циклогексанон, часть трехчленного циклического соединения выделяется в виде аддукта *55*. 3, 3-Диметилдиазиридин присоединяет две молекулы формальдегида с образованием кристаллического аддукта *56* (т. пл. 110°) [26].

CH_2 N N OH HO

55

H_3C H_3C C N—CH_2OH N—CH_2OH

56

Алифатические альдегиды с наибольшей легкостью конденсируются с диазиридинами. 3-Алкилдиазиридины, при синтезе которых присутствуют в избытке альдегид и аммиак, конденсируются всегда с образованием еще и триазолидинового цикла [17]

трет-C_4H_9 CH N N NH CH *трет*-C_4H_9

57

H R C NH NH

10

$\xrightarrow{2R—CHO;\ NH_3}$ $\xleftarrow[H^{\ominus}]{}$

H R C N N CH CH NH R R (34)

11

Дополнительное образование пятичленного цикла наблюдается при применении предварительно выделенного диазиридина: так пентаметилендиазиридин при взаимодействии с триметилацетальдегидом и аммиаком дает бициклическое соединение *57* [18].

Расщепление пятичленного кольца в бицикле *11* [уравнение (34)] возможно путем осторожного гидролиза, так как трехчленное кольцо гидролизуется значительно медленнее пятичленного. Бициклическое соединение *11* (R = *трет*-бутил), не проявляющее основных свойств по метилроту, можно нагревать с разбавленной кислотой (до использования одного эквивалента кислоты), при этом трехчленный цикл не подвергается заметным изменениям. Выделение 3-алкилдиазиридина (*10*) и в этом случае затруднено, так как при нейтрализации сразу же происходит новая конденсация. Благодаря образованию аддукта с хлоралем удалось все же выделить 3-*трет*-бутилдиазиридин с выходом 98% [18].

3-*н*-Пропилдиазиридин может быть получен с незначительным выходом (8%), если уже при синтезе трехчленного цикла *58* из *н*-масляного альдегида, аммиака и хлорамина [уравнение (35)] добавить хлоральгидрат, который связывает трехчленный цикл. Образование аддукта с хлоралем может, очевидно, конкурировать с конденсацией, приводящей к пятичленному циклу.

$$\begin{matrix} н\text{-}C_3H_7\text{—}CHO \\ NH_3 \\ NH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow \underset{58}{\left[\begin{matrix} H \quad NH \\ C \\ н\text{-}C_3H_7 \quad NH \end{matrix} \right]} \underset{\ominus OH}{\overset{CCl_3\text{—}CH(OH)_2}{\rightleftarrows}} \underset{59}{\left[\begin{matrix} H \quad NH \\ C \\ н\text{-}C_3H_7 \quad N\text{—}CHOH \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CCl_3 \end{matrix} \right]} \qquad (35)$$

При щелочном разложении аддукта с хлоралем *59* был выделен [61] в чистом виде пока единственный «изогидразон альдегида».

С диазиридинами, производными метилбензилкетона, были осуществлены реакции Манниха [14]. Диазиридин *60* при взаимодействии с формальдегидом и вторичными аминами дает основания Манниха, например *61*

H_3C NH / C / $C_6H_5-CH_2$ $N-CH_3$ (**60**) $\xrightarrow{\text{Морфолин; } CH_2O}$ H_3C $N-CH_2-N$ (морфолин, O) / C / $C_6H_5-CH_2$ $N-CH_3$ (**61**) (36)

Вместо морфолина можно использовать пиперидин или диметиламин.

3-Метил-3-бензилдиазиридин дважды вступает в реакцию Манниха

H_3C NH / C / $C_6H_5-CH_2$ NH $\xrightarrow{CH_2O;\ (CH_3)_2NH}$ H_3C $N-CH_2-N(CH_3)_2$ / C / $C_6H_5-CH_2$ $N-CH_2-N(CH_3)_2$ (37)

б. АЦИЛИРОВАНИЕ ДИАЗИРИДИНОВ

Диазиридины присоединяют к незамещенному атому азота фенилизоцианат [60, 61]. Реакция проходит при простом смешении эфирных растворов компонентов и дает хорошие выходы, поэтому она была использована для характеристики большинства диазиридинов. Если оба атома азота не замещены, присоединяются две молекулы фенилизоцианата. Имеющиеся в молекулах гидроксильные группы не вступают в реакцию, если применяют только 2 моля фенилизоцианата [30]. Были получены следующие типы аддуктов:

H, R / C / $N-CO-NH-C_6H_5$, $N-R'$ (**62**)

R′, R / C / $N-CO-NH-C_6H_5$, $N-R''$ (**63**)

R, R / C / $N-CO-NH-C_6H_5$, $N-CO-NH-C_6H_5$ (**64**)

H_3C, $HOCH_2$ / C / $N-CO-NH-C_6H_5$, $N-CO-NH-C_6H_5$ (**65**)

Бензоилирование диазиридинового азота хлористым бензоилом в эфире в присутствии триэтиламина протекает, по-видимому, легко [61], но пока оно осуществлено лишь с диазиридинами, содержащими два незамещенных атома азота.

H_3C, H_3C — C — $N{-}CO{-}C_6H_5$, $N{-}CO{-}C_6H_5$

66

H, *трет*-C_4H_9 — C — $N{-}CO{-}C_6H_5$, $N{-}CO{-}C_6H_5$

67

H_2C — $N{-}CO{-}C_6H_5$, $N{-}CO{-}C_6H_5$

68

Бензоилированием охарактеризованы изогидразоны альдегидов, выделение которых затруднено или совсем невозможно. Изогидразоны ацетальдегида, *н*-масляного альдегида и триметилацетальдегида были выделены из их аддуктов с хлоралем и бензоилированы [61]. Простейший представитель диазиридинов тоже был переведен в дибензоильное соединение (*68*) [47].

Паульсен [63] получил диацетильные производные из 3,3-диэтилдиазиридина (*69*) и 3-метил-3-этилдиазиридина.

C_2H_5, C_2H_5 — C — $N{-}CO{-}CH_3$, $N{-}CO{-}CH_3$

69

H, C_2H_5 — C — $N{-}SO_2{-}C_6H_4{-}$*п*-CH_3, $N{-}C_5H_{11}$

70

Описаны также продукты взаимодействия *п*-тозилхлорида (*70*) и 3,5-динитробензоилхлорида с диазиридинами*) [61] (всего по одному примеру).

Структура ацилированных производных диазиридинов, полученных из альдегидов, *62*, *67*, *68* и *70*, может быть доказана очень просто: они еще обладают характерным окис-

*) Действие *п*-тозилхлорида на 3,3-пентаметилендиазиридин дает *п*-тозилгидразон циклогексанона [62].

лительным действием диазиридинов по отношению к иодиду. Значительно сложнее доказательство структуры для соединений *63—66*, полученных из кетонов. Они не проявляют никаких окислительных свойств, так что некоторое время казалось не ясным, содержат ли они трехчленный цикл [61, 64]. Легко протекающий гидролиз этих соединений до ацилированных гидразинов (*74*)

$$\underset{71}{\text{R}_2\text{C}\!<\!(\text{N–CO–R}')_2\ \text{(цикл)}}\qquad \underset{72}{\text{R}_2\text{C=N–N(CO–R}')_2}\qquad \underset{73}{\text{R}_2\text{C(–O–C(R}')\text{=N–N(CO–R}')\text{–)}}$$

$$\text{R–CO–R} + \underset{74}{\text{R}'\text{–CO–NH–NH–CO–R}'} \qquad (38)$$

не позволил сделать каких-либо выводов об их структуре. Диацильные производные гидразонов с открытой цепью (*72*) дают при гидролизе с миграцией ацила те же N,N'-диацилгидразины (*74*) [65], которые следует ожидать при гидролизе 1,2-диацилдиазиридинов (*71*). То же относится к пятичленным гетероциклам *73*, которые ранее рассматривали в качестве альтернативных структур [64].

Структура была доказана, когда удалось расщепить щелочью ацилированные диазиридины и выделить исходные диазиридины [78]. Отщепление ацильного остатка протекало в неожиданно мягких условиях. Например, при действии 1 н. раствора едкого натра на 1,2-дибензоил-3,3-пентаметилендиазиридин (*75*) уже при комнатной температуре дебензоилирование протекает на 80% и приводит к диазиридину *76*.

$$\underset{75}{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}\!<\!(\text{N–CO–C}_6\text{H}_5)_2} \xrightarrow{\text{1 н. NaOH}} \underset{76}{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}\!<\!(\text{NH})_2} \qquad (39)$$

При температуре водяной бани аддукт с фенилизоцианатом также отщепляет свой ацильный радикал. Соединения *77—79* переходят в диазиридины, не содержащие ацильных групп (выходы указаны).

77: 56% — $H(H_3C)C$ в диазиридиновом цикле, $N{-}C_6H_{11}$, $N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$

78: 33% — $(H_3C)_2C$ в диазиридиновом цикле, $N{-}C_6H_{11}$, $N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$

79: 43% — спиро-циклогексан, $N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$, $N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$

Образование их доказано вновь возникающими окислительными свойствами по отношению к иодиду. Следовательно, во всех исследованных до сих пор реакциях ацилирования диазиридиновый цикл сохраняется.

2. РЕАКЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ДИАЗИРИДИНОВОГО ЦИКЛА

а. РЕАКЦИИ С СОХРАНЕНИЕМ N—N-СВЯЗИ

Гидролиз до гидразинов

Почти все диазиридины гидролизуются кислотами до карбонильного соединения и производного гидразина [2—4]. Единственными известными исключениями являются диазиридины, полученные из формальдегида, гидролиз которых протекает очень медленно и поэтому легко подавляется побочными реакциями [40]. Для всех остальных диазиридинов гидролиз водными растворами кислот протекает согласно уравнению (40) и практически без побочных реакций

$$R'R\,C\langle N{-}R''' \,|\, N{-}R'' \rangle \longrightarrow R{-}CO{-}R' + R''{-}NH{-}NH{-}R''' \qquad (40)$$

Таким образом, диазиридины — промежуточные продукты удобного синтеза гидразинов. Использование этого метода синтеза в препаративных целях зависит, как правило, лишь от выхода промежуточного диазиридина, а также, разумеется, и от того, существуют ли для получаемого гидразина другие простые методы синтеза. Гидролиз, во всяком случае, не представляет препаративных затруднений.

Синтез гидразинов через 3,3-диалкилдиазиридины более выгоден, чем синтез по методу Рашига, и он уже внедряется в промышленность. Диазиридиновый метод удобен также для получения моно- и диалкилгидразинов, так как для них нет общих удовлетворительных способов синтеза. Например, алкилгидразины получаются из гидразина многостадийным методом введения защитных групп, алкилированием и удалением защитных групп. Для получения метилгидразина можно метилировать азин бензальдегида диметилсульфатом и затем гидролизовать [66]. N,N′-Диметилгидразин и N, N′-диэтилгидразин получены алкилированием дибензоилгидразина с последующим отщеплением бензоильных групп [67]. Оба эти метода непригодны при наличии больших алкильных радикалов. Восстановление азинов до N,N′-диалкилгидразинов практически ограничено получением симметрично замещенных соединений [68]. То, что эти методы неудовлетворительны, ясно уже из того, что предпринимаются все новые попытки прямого алкилирования гидразина. Моноалкилгидразины с большими алкильными радикалами могут быть получены прямым алкилированием [69]. Поскольку гидразин обладает склонностью присоединять к атому азота несколько алкильных групп, для получения алкилгидразинов с небольшими алкильными радикалами необходимо применять большой избыток гидразина (как правило, десятикратный), так что выходы алкилгидразинов в расчете на гидразингидрат составляют лишь 4—7% [70, 71].

Известные методы синтеза алкилгидразинов из первичных аминов и хлорамина [72] или гидроксиламин-О-сульфоновой кислоты [73, 74] имеют тот недостаток, что образующиеся алкилгидразины реагируют с аминирующим реагентом легче, чем амин. Необходимо поэтому вводить амин в очень большом избытке (как правило, 1 : 8), что затрудняет последующее выделение алкилгидразинов.

Получение алкилгидразинов через диазиридины позволяет избежать большинства недостатков приведенных методов и является общим. При диазиридиновом методе синтеза, почти всегда гладко протекающем с соединениями алифатического ряда, получаются соединения, которые легко гидролизуются до алкилгидразинов, часто непосредственно в реакционной смеси. Выходы некоторых препаративно осу-

ществленных реакций гидролиза приведены в табл. 8. Гидролиз всегда проводят с незначительным избытком водного раствора щавелевой кислоты при кратковременном нагревании; выходы относятся к кристаллическим оксалатам моноалкилгидразинов.

Таблица 8

Оксалаты алкилгидразинов, полученные гидролизом диазиридинов
[уравнение (40), R‴ = H]

Выделенное карбонильное соединение R—CO—R′	R″ в алкилгидразине	Выход, %	Литература
Циклогексанон	*н*-Пропил	88	75
Циклогексанон	Изопропил	95	75
Циклогексанон	Циклогексил	87	21
Циклогексанон	Этилен-*бис*-гидразин	92	26
н-Масляный альдегид	Бензил	87	21
Энантовый альдегид	*н*-Бутил	77	21

Таблица 9

N, N′-Диалкилгидразины, полученные гидролизом 1, 2, 3-триалкилгидразинов
[уравнение (40), R′ = H]

Выделенный альдегид R—CHO	N-Алкил R″	N′-Алкил R‴	Выход, %	Литература
Пропионовый	Циклогексил	Метил	63	22
н-Масляный	Бутил	Метил	83	22
н-Масляный	*н*-Бутил	Этил	73	22
н-Масляный	*н*-Бутил	Пропил	73	22
н-Масляный	*н*-Бутил	*н*-Бутил	85	22
Ацетон	Метил	Метил	Количественный	24

В табл. 9 приведены примеры получения N,N′-диалкилгидразинов из диазиридинов. Из данных таблицы видно, что по диазиридиновому методу несимметричные N,N′-диалкилгидразины могут быть так же легко синтезированы, как симметричные. Гидролиз, результаты которого приведены в табл. 9, проводили (за исключением последне-

го примера) при нагревании в течение 30 *мин* при 70° с 2 н. соляной кислотой. Выделялись дигидрохлориды N, N′-диалкилгидразинов.

Ацилирование диазиридинов с последующим гидролизом до N-ацил-N′-алкилгидразина также имеет значение. Например, N-анилиноформил-N′-циклогексилгидразин (*80*) получается гидролизом диазиридина с выходом 72,5% [62]

$$\text{(циклогексан)}\!>\!\begin{matrix} N-C_6H_{11} \\ | \\ N-CO-NH-C_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{\text{Конц. HCl}}$$

$$\longrightarrow \underset{80}{C_6H_5-NH-CO-NH-NH-C_6H_{11}} \qquad (41)$$

Диазиридин *70*, тозилированный по азоту, дает при гидролизе, протекающем с выходом 67%, N-тозил-N′-циклогексилгидразин (*81*) [61]

$$\underset{70}{\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} N-C_6H_{11} \\ | \\ N-SO_2-C_6H_4-n\text{-}CH_3 \end{matrix}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{81}{n\text{-}CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-NH-C_6H_{11}} \qquad (42)$$

В этих реакциях намечается простой метод синтеза производных гидразина, у которых ацильные и алкильные группы находятся у различных атомов азота гидразина, что почти невозможно было осуществить при использовании старых методов.

Уравнения (43) и (44) описывают гидролиз специфических диазиридинов, который был осуществлен в ходе установления их структуры [34, 17]

$$\text{(бензодиазиридин с N–NH)} \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{(бензо-цикл)}=\overset{\oplus}{N}-NH_2 \qquad (43)$$

$$C_3H_7-CH\left(\begin{matrix}N-C(H)(C_3H_7)-N\\ \end{matrix}\right)NH-CH(C_3H_7) \rightarrow 3C_3H_7-CHO + N_2H_4 + NH_3 \qquad (44)$$

Гидролиз диазиридинов можно легко исследовать кинетически, используя окислительную способность диазиридинов по отношению к иодиду. Показано [76], что гидролиз протекает по первому порядку.

Для соединений *82*, *83* и *84* были получены приведенные ниже константы скоростей гидролиза; измерения были проведены при 35° с 2 н. серной кислотой. Значение, указанное для соединения *82*, представляет верхнюю границу констант скоростей; гидролиз протекает настолько медленно, что в значительной степени проявляются побочные реакции.

82: $0{,}03 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ (H$_2$C–NH–N–C_6H_{11}) *83*: $0{,}71 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ (H(H$_3$C)C–NH–N–C_6H_{11}) *84*: $58{,}4 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ ((H$_3$C)$_2$C–NH–N–C_6H_{11})

При определении зависимости гидролиза от pH для диазиридина *22* получены следующие значения:

22 (циклогексан-спиро-диазиридин, NH, N–CH_3)

pH	7,2	6,0	4,6	3,0
$k \cdot 10^5$, *сек*$^{-1}$	0,03	0,9	5,38	17,7

При проведении гидролиза в 70%-ной серной кислоте скорость возрастает в четыре раза.

Очевидно, гидролизу предшествует протонирование, которое примерно при pH 3 осуществляется полностью. Небольшие положительные значения энтропии активации и сильное ускорение реакции с ростом алкильного замещения у углеродного атома кольца дают типичную картину образования катиона, подобную той, которая наблюдается при гидролизе ацеталей [77]

$$\text{>C}\langle\begin{matrix}\text{N—R}\\|\\\text{N—R}\end{matrix} \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{>C}\langle\begin{matrix}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H—R}\\|\\\text{N—R}\end{matrix} \longrightarrow \text{>}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{—N(R)—NH—R} \xrightarrow{H_2O} \text{Продукты} \quad (45)$$

В то время как направление и величина эффекта замещения не являются неожиданными, очень медленный гидролиз диазиридинов вызывает удивление. Константы скоростей, найденные для соединений *82—84*, соответствуют следующим полупериодам превращения: 24 *дня*, 27 *час* и 20 *мин* соответственно и, следовательно, находятся в разительном контрасте с поведением нестабильных 1,1-диаминогрупп в циклах большей величины или в соединениях с открытой цепью. По-видимому, большая неустойчивость 1,1-диаминов в условиях кислотного гидролиза объясняется тем, что неподеленная электронная пара в соединении *85* способствует гидролизу [76]

$$R_2\overset{\oplus}{N}H\text{—}CH_2\text{—}\ddot{N}R_2 \longrightarrow R_2NH + H_2C{=}\overset{\oplus}{N}R_2 \quad (46)$$

85

Соответствующее содействие неподеленной электронной пары при переходе от диазиридиниевого иона к карбониевому затруднено, так как неподеленная электронная пара подвержена влиянию индуктивного эффекта соседнего положительно заряженного атома азота. Неблагоприятные стереоэлектронные факторы при гидролизе диазиридинов подробно рассмотрены ниже.

Все же определенная стабилизация образующегося карбониевого иона соседним атомом азота полностью не исключена. Карбониевый ион, лишенный всякой стабилизации, потребовал бы для своего образования еще более жестких условий, что должно было бы при подходящих системах повлечь за собой перегруппировки с изменением скелета, которые никогда не наблюдались.

Диазиридин-гидразонная перегруппировка

Перегруппировку диазиридинов в гидразоны предполагал уже Абендрот [25]. При взаимодействии 3,3-диметилдиазиридина (*7*) с этилизоцианатом он получил смесь 4-этилсемикарбазона *86* и циклического производного *87*

$$\underset{7}{(H_3C)_2C\langle{}^{NH}_{NH}|} \xrightarrow{C_2H_5NCO} \underset{86}{(H_3C)_2C{=}N{-}NH{-}CO{-}NHC_2H_5} + \underset{87}{(H_3C)_2C\langle{}^{NH}_{N-CO-NH-C_2H_5}|} \qquad (47)$$

Шмитц, Габиш и Грюндеманн [78] наблюдали для 1,2-дибензоил-3,3-пентаметилендиазиридина (*75*) и для соответствующего соединения ацетона двойную точку плавления. Соединение *75* плавилось при 92—93° и затем затвердевало в кристаллы, которые расплавлялись при 120°. ЯМР-спектр показал, что продукт перегруппировки (*88*) содержит два идентичных фенильных радикала. Соединение *88* было получено также встречным синтезом из бензоилгидразона циклогексанона и хлористого бензоила [уравнение (48)]; аналогичные превращения были осуществлены с соответствующим производным ацетона [65].

$$\underset{75}{C_6H_{10}\langle{}^{N-CO-C_6H_5}_{N-CO-C_6H_5}|} \longrightarrow \underset{88}{C_6H_{10}{=}N{-}N(CO{-}C_6H_5)_2} \longrightarrow$$

$$C_6H_{10}{=}N{-}NH{-}CO{-}C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5COCl} 88$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}NH{-}NH{-}CO{-}C_6H_5 \qquad (48)$$

Заслуживает упоминания наблюдавшийся японскими авторами кислотный гидролиз дибензоилгидразона кетона до симметричного дибензоилгидразина, протекающий с миграцией бензоила.

Перегруппировка диазиридина *75* в гидразон *88* происходит в метаноле уже при комнатной температуре. Реакция протекает по первому порядку и имеет при 25° полупериод превращения 179 *мин*. Энтальпия активации составляет 23 *ккал*, энтропия активации —3 энтр. ед. Эти данные получены при изучении изменения УФ-спектра во времени.

Значительно медленнее происходит перегруппировка в неполярных растворителях. Ориентировочные опыты показали, что в циклогексане реакция протекает примерно в 100 раз медленнее. Следовательно, в переходном состоянии имеется значительное разделение зарядов. Такое же влияние оказывают эффекты заместителей у атома углерода трехчленного кольца. Это указывает на появление положительного заряда на углероде в переходном состоянии: перегруппировка диазиридина *67* протекает в 17 раз медленнее, чем диазиридина *75*, так как соединение *67* имеет лишь одну алкильную группу у атома С трехчленного цикла. Диазиридин *68*, не замещенный у атома углерода, претерпевает перегруппировку лишь при многочасовом нагревании в кипящем этиловом спирте.

$$\underset{67}{\text{H},\ \textit{трет}\text{-}C_4H_9 > C < (N{-}CO{-}C_6H_5)_2} \qquad \underset{68}{H_2C < (N{-}CO{-}C_6H_5)_2}$$

Одна из стадий получения гидразина по «Bergbau-методу» по конечному результату сходна с диазиридин-гидразоновой перегруппировкой. Диазиридины бутанона или пентанона-3 в присутствии кетона можно каталитическими количествами кислоты расщепить и превратить в азины [79]

$$(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} + C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5 \xrightarrow{H^{\oplus}} (C_2H_5)_2C{=}N{-}N{=}C(C_2H_5)_2 \qquad (49)$$

В качестве кислотных катализаторов можно применять растворы гидразинсульфата или кислые ионообменные смолы. Реакция экзотермична. Она дает возможность расщеплять диазиридиновое кольцо таким образом, что гидразин образуется не в виде соли.

6. N—N-РАСЩЕПЛЕНИЕ ДИАЗИРИДИНОВ

N—N-*Расщепление кислотами*

Расщепление диазиридинов по связи азот — азот, катализируемое кислотами, наблюдалось сначала как побочный процесс раскрытия кольца, приводящий к гидразинам [7]. В то время как гидролиз большинства диазиридинов до гидразинов в водном растворе протекает без побочных реакций, при действии кислот в органических растворителях наблюдается образование первичных аминов.

При нагревании 3-метил-1, 2-ди-*н*-бутилдиазиридина (*89*) с соляной кислотой в четыреххлористом углероде наблюдалось только N—N-расщепление [22]. Диалкилгидразина среди продуктов расщепления не было; вместо него было получено по одному молю ацетальдегида, *н*-масляного альдегида, *н*-бутиламина и аммиака

$$\text{(89: } H(H_3C)C<[\overset{\oplus}{N}H{-}C_4H_9][N{-}CH(H){-}C_3H_7]) \longrightarrow H(H_3C)C(NH{-}C_4H_9)(\overset{\oplus}{N}H{=}CH{-}C_3H_7) \xrightarrow{H_2O} C_3H_7{-}CHO + CH_3{-}CHO + C_4H_9{-}NH_2 + NH_3 \quad (50)$$

Предложенный механизм N—N-расщепления начинается, как и гидролиз, с протонирования атома азота. Поскольку в плохо сольватирующем растворителе отсутствует возможность стабилизации карбониевого иона, происходит N—N-расщепление, причем перемещается электронная пара C—H-связи, соседней с кольцом. Синхронность N—N- и C—H-расщепления подтверждается тем, что 3,3-пентаметилендиазиридин, не имеющий заместителей у азота кольца, стабилен в условиях реакции.

У диазиридинов формальдегида, гидролиз которых не облегчается при отсутствии алкильных заместителей у атома C, расщепление — главная реакция даже в водном растворе [40]. 1,2-Ди-*н*-бутилдиазиридин (*90*) распадается при нагревании с разбавленной серной кислотой на *н*-масляный альдегид, формальдегид, *н*-бутиламин и аммиак; следовательно, опять наблюдается N—N-расщепление, сопровождающееся отщеплением алкильной группы от атома азота

$$H_2C\langle \begin{matrix} N-CH_2-C_3H_7 \\ | \\ N-CH_2-C_3H_7 \end{matrix} \xrightarrow{2\text{ н. } H_2SO_4} \begin{matrix} OCH-C_3H_7 \\ H_2CO \\ NH_2-C_4H_9 \\ NH_3 \end{matrix} \qquad (51)$$

90

При катализируемом кислотами разложении 1-*трет*-бутилдиазиридина (*49*) N—N-расщепление сопровождается даже разрывом C—C-связи; из *трет*-бутильной группы образуется ацетон

$$H_2C\langle \begin{matrix} \overset{\oplus}{N}H_2 \\ | \\ N-C(CH_3)_2 \\ \quad\; | \\ \quad\; CH_3 \end{matrix} \longrightarrow CH_3-CO-CH_3 \qquad (52)$$

49

Расщепление N—N-*связи восстановителями*

Так же как и у оксазиридинов, у диазиридинов тенденция к расщеплению связи между гетероатомами обусловливает их сильные окислительные свойства. В кислом растворе диазиридины — одни из наиболее сильных окислителей, в этом отношении они сравнимы с перекисями. Почти все диазиридины в присутствии кислот количественно расщепляются иодидом. Атака галогенида на незаряженный азот протонированного диазиридина позволяет представить реакцию с иодидом как обратную образованию трехчленного цикла

$$\begin{matrix} X^{\ominus} \\ \downarrow \\ N-R \\ >C\langle \; | \\ \overset{}{N}H-R \\ \oplus \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} X \\ | \\ N-R \\ >C\langle \;) \\ NH-R \end{matrix} \qquad (53)$$

Если хотя бы один азот диазиридина не замещен, реакция с иодидом протекает количественно уже на холоду; если оба атома азота алкилированы, как в соединениях *89* или *11*, реакция протекает полностью лишь при нагревании [64].

$$\underset{89}{\text{H}(\text{H}_3\text{C})\text{C}\langle\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\rangle} \qquad \underset{11}{\text{H}(\text{R}')\text{C}\langle\text{N}-\text{N}\rangle\text{ кольцо: N}-\text{CH(R)}-\text{NH}-\text{CH(R)}-\text{N}}$$

У соединения *89* и других 1,2,3-триалкилдиазиридинов реакция с иодидом катализируется солями меди. В присутствии солей меди при комнатной температуре она протекает быстро и количественно [22]

$$>\text{C}\langle\text{N}(\text{R}')-\text{N}(\text{R})\rangle + 2\text{I}^{\ominus} + 4\text{H}^{\oplus} \longrightarrow\ >\text{C}{=}\text{O} + \text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 + \text{R}'-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 \qquad (54)$$

Два эквивалента иода, выделяющиеся согласно уравнению (54), могут быть количественно определены. Иодометрическое титрование почти у всех до сих пор синтезированных диазиридинов применяли для определения степени чистоты. В большинстве случаев можно определить от 98 до 100% окисляющего вещества.

При восстановлении по уравнению (54) расходуются четыре эквивалента кислоты (если образующиеся амины обладают достаточной основностью). Отношение окислительного эквивалента к кислотному эквиваленту можно использовать для отличия от других окислителей.

Реакция с иодидом отсутствует лишь у диазиридинов, полученных из кетонов и содержащих по меньшей мере одну N-ацильную группу, а также — у диазиридина *4*, получаемого из 3,4-дигидроизохинолина и N-хлорметиламина. Причина, по-видимому, заключается в замедлении реакции с иодидом при одновременном ускорении конкурирующего гидролиза.

В смесях, получающихся при иодометрическом восстановлении [уравнение (54)], могут быть легко определены карбонильное соединение и оба азотсодержащих продукта расщепления. Например, соединение *91* дает наряду с рассчитанным количеством иода по 1 молю пропионового альдегида, фенилмочевины и циклогексиламина [62]

$$\underset{\textbf{91}}{\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\langle\,\text{N—C}_6\text{H}_{11}\,|\,\text{N—CO—NH—C}_6\text{H}_5} \xrightarrow{I^{\ominus}} \begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\text{—CHO}\\ \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—NH}_2\\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{—NH}_2\end{matrix} \qquad (55)$$

1,2-Дибензоилдиазиридин (*68*) количественно превращается в метилен-*бис*-бензамид [47]

$$\underset{\textbf{68}}{\text{H}_2\text{C}\langle\,\text{N—CO—C}_6\text{H}_5\,|\,\text{N—CO—C}_6\text{H}_5} \xrightarrow{I^{\ominus}} \text{H}_2\text{C}\langle\begin{matrix}\text{NH—CO—C}_6\text{H}_5\\ \text{NH—CO—C}_6\text{H}_5\end{matrix} \qquad (56)$$

В первых работах, посвященных исследованию строения диазиридинов, были осуществлены реакции каталитического гидрирования и восстановления алюмогидридом лития. Каталитическое гидрирование в присутствии никеля Ренея ведет к расщеплению связи; однако гидрирование продолжается и приводит к восстановительному алкилированию [21]. 3-Этил-1-циклогексилдиазиридин (*92*) дает смесь циклогексиламина и *н*-пропиламина

$$\underset{\textbf{92}}{\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\langle\,\text{NH}\,|\,\text{N—C}_6\text{H}_{11}} \xrightarrow{H_2/Ni} \begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—NH}_2\\ \text{C}_3\text{H}_7\text{—NH}_2\end{matrix} \qquad (57)$$

При присоединении двух молекул водорода к диазиридину *4* образуется метиламин и тетрагидроизохинолин [23]

$$\underset{\textbf{4}}{\text{(N—CH}_3\text{)}} \xrightarrow{H_2/Ni} \text{(NH)} + \text{CH}_3\text{—NH}_2 \qquad (58)$$

Паулсен и Хук [3] восстановили 3,3-диэтилдиазиридин алюмогидридом лития до 3-аминопентана и аммиака

$$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\langle\,\text{NH}\,|\,\text{NH} \xrightarrow{LiAlH_4} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH—NH}_2 + \text{NH}_3 \qquad (59)$$

В противоположность этому диазиридины, у которых оба атома азота алкилированы, не подвергаются действию алюмогидрида лития. 3-*н*-Пропил-1, 2-ди-*н*-бутилдиазиридин после действия алюмогидрида лития в кипящем эфире был выделен обратно без изменения в количестве 80% [22]. Восстановление алюмогидридом лития применяли даже для отделения соединения *4* от побочных продуктов, при этом соединение *4* не изменялось [23].

Диспропорционирование 3,3-диалкилдиазиридинов

Диазиридины, обладающие подходящей структурой, могут сами выступать в роли восстановителей. 3,3-Диэтилдиазиридин (*93*) или 3-метил-3-этилдиазиридин разлагается при нагревании до 125° с выделением аммиака, причем половина исходного вещества дегидрируется до 3, 3-диалкилдиазирина [уравнение (60)] [80]. В присутствии медных солей реакция начинается уже при комнатной или несколько более высокой температуре. Происходит гладкое диспропорционирование, причем образуется с выходом 95,6% диазирин наряду с 1 молем кетона и 2 молями аммиака.

$$2\,(C_2H_5)_2C\!\!<\!\!\begin{array}{l}NH\\|\\NH\end{array} \xrightarrow{Cu^{2\oplus};\ H_2O} (C_2H_5)_2C\!\!<\!\!\begin{array}{l}N\\\|\\N\end{array} + C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5 + 2NH_3 \qquad (60)$$

93

Действие щелочей на диазиридины

В противоположность соответствующим оксазиридинам простые диазиридины не чувствительны к щелочам. 3,3-Диметилдиазиридин (*7*) после нагревания в течение 2 *час* при 90° разлагается приблизительно на 50% независимо от того, протекает процесс в воде или в растворе 2 н. едкого натра. То же происходит и с 3,3-пентаметилендиазиридином (*76*), разложение которого в водном растворе не ускоряется щелочами. Диазиридины *22* и *90* лишь частично разлагаются при многочасовом нагревании с водой или 2 н. едким натром и в этом случае не было установлено какого-либо влияния щелочи.

H_3C, H_3C — C — NH, NH (7); циклогексан — NH, NH (76); циклогексан — NH, $N—CH_3$ (22)

H_2C — $N—н\text{-}C_4H_9$, $N—н\text{-}C_4H_9$ (90)

Напротив, диазиридины, у которых атом углерода кольца находится по соседству со спиртовой группой (*94*, *95*), очень чувствительны к щелочам. В то время как соединения *94* и *95* при нагревании в водных растворах разлагаются не быстрее, чем приведенные выше не содержащие гидроксила диазиридины, при кипячении с 2 н. едким натром они полностью разлагаются за 2 *мин*. В этом случае также расщепляется N—N-связь; из соединения *94* получаются 1,5, а из соединения *95* — 1,3 моля аммиака. Расщепление трехчленного цикла, по-видимому, должно быть связано с С—С-расщеплением, так как при разложении соединения *95* [уравнение (61)] удалось уловить 0,22 моля ацетальдегида и 0,32 моля уксусной кислоты [30]. Объяснение хода реакции приводится в IV разделе этой главы.

$$\underset{94}{\text{NH, NH, OH}} \quad \underset{95}{H_3C,\ CH_3—CH(OH) — C — NH, NH} \xrightarrow{^{\ominus}OH} \begin{array}{l} CH_3—CHO \\ CH_3—COOH \\ 2NH_3 \end{array} \qquad (61)$$

Одноэлектронное расщепление диазиридинов

У некоторых 1,2,3-триалкилдиазиридинов наблюдалось разложение при длительном хранении [22], оно напоминает «жидкофазное разложение» 2-алкилоксазиридинов [уравнение (35) в гл. «Оксазиридины»] [6]. 1,2-Ди-*н*-бутил-3-*н*-гексилдиазиридин (*96*) содержал после хранения в течение 9 мес. при 0° только 30% вещества, обладающего

окислительными свойствами. При кислотном гидролизе было получено 0,3 моля дибутилгидразина и 0,46 моля аммиака наряду с бутиламином. Кроме того, обнаружены энантовый и *н*-масляный альдегид в количествах, приблизительно соответствующих уравнению (62) (при условии, что реакция прошла на 70%)

$$\underset{\mathbf{96}}{\mathrm{C_6H_{13}(H)C\langle N(CH_2{-}C_3H_7){-}N(CH_2{-}C_3H_7)\rangle}} \xrightarrow{R\cdot} \underset{\mathbf{97}}{\mathrm{C_6H_{13}(H)C(N{=}CH{-}C_3H_7)(\dot{N}{-}CH_2{-}C_2H_7)}} \xrightarrow{RH} \mathrm{C_6H_{13}(H)C(N{=}CH{-}C_3H_7)(NH{-}CH_2{-}C_2H_7)} \longrightarrow \mathrm{C_6H_{13}{-}CHO + C_3H_7{-}CHO + C_3H_7{-}CH_2{-}NH_2 + NH_3} \quad (62)$$

Общий ход процесса, т. е. N—N-расщепление и дезалкилирование N-атома, соответствует катализируемому кислотами N—N-расщеплению диазиридинов [уравнение (50) и (51)]. В отсутствие кислот реакция [уравнение (62)] является радикальным процессом, в ходе которого атакуется метиленовая группа у атома азота и происходит гомолитическое N—N-расщепление (образуется *97*). Радикал *97* может продолжить цепь, атакуя молекулу диазиридина.

Соли двухвалентной меди быстро разлагают также и диазиридины, алкилированные по азоту. При действии молярного количества сульфата двухвалентной меди на 1-метил-3,3-пентаметилендиазиридин (*22*) обнаружено 0,3 моля формальдегида

$$\underset{\mathbf{22}}{\text{(CH}_2)_5\text{C}\langle \text{NH}{-}\text{N}{-}\text{CH}_3\rangle} \xrightarrow{\mathrm{Cu^{2\oplus}}} \mathrm{CH_2O} \quad (63)$$

IV. СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2-АЛКИЛОКСАЗИРИДИНОВ И ДИАЗИРИДИНОВ

Общим свойством большинства 2-алкилоксазиридинов и диазиридинов является неожиданно высокая стабильность. Некоторые реакции разложения этих соединений,

которые следовало бы ожидать на первый взгляд, в действительности не имеют места. Особенно следует подчеркнуть отсутствие чувствительности к кислотам, характерной для O,N-ацеталей (*98*) и аминалей (*100*), которые гидролизуются значительно быстрее, чем 2-алкилоксазиридины (*99*) и диазиридины (*101*), хотя последние содержат в своем кольце характерные группы названных выше соединений.

98 *99* *100* *101*

Отсутствует также реакция, аналогичная реакциям, характерным для полярного окисления альдегидов. В этих реакциях происходит синхронное 1,2-элиминирование с разрывом C—H-связи и одной энергетически богатой связи, идущей от кислорода (например, окисление альдегидов бромноватистой кислотой) [81]

R—CHO + HOBr → H(R)C(OH)—O—Br → R—COOH (64)

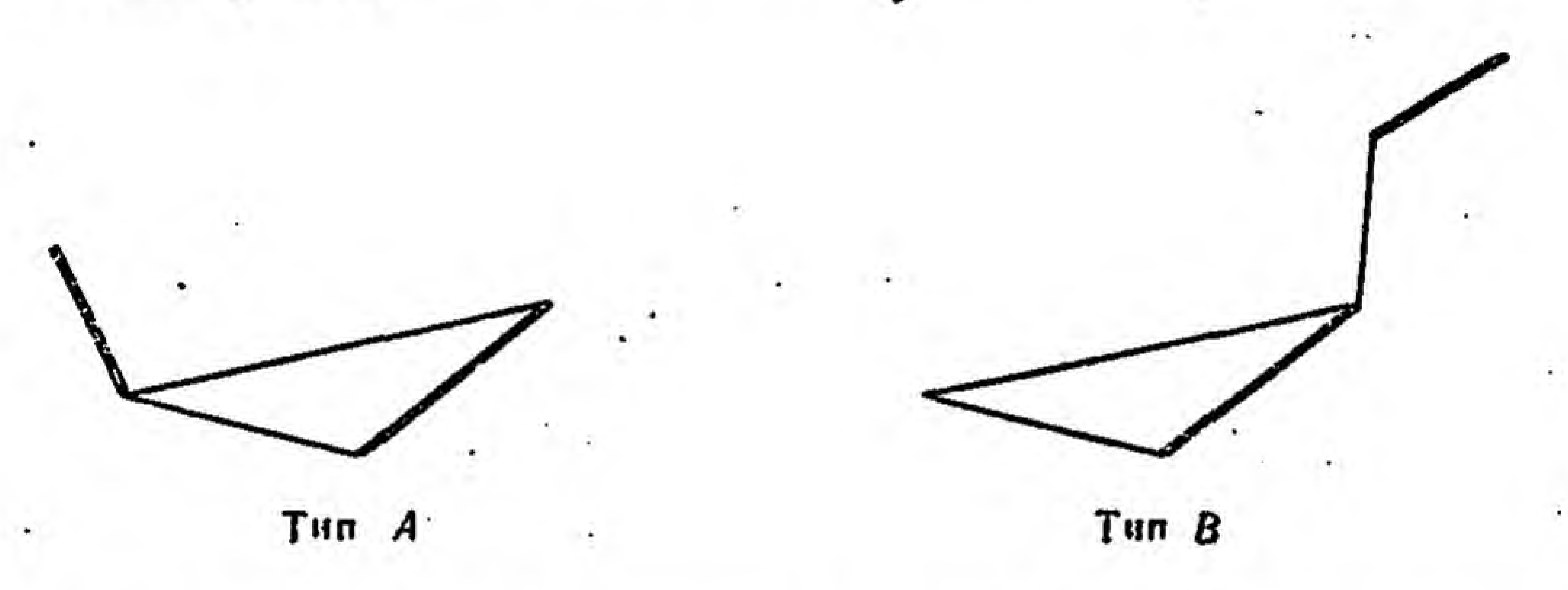
На первый взгляд может показаться, что гетеро-гетеросвязь оксазиридинов и диазиридинов представляет собой идеальную энергетически богатую связь для этого типа реакций и что переход в производные кислот должен был бы легко осуществляться

H(R)C(N—R')O ↛ R—CO—NH—R' (65)

2-Алкилоксазиридины превращаются в производные кислот лишь при реакциях, происходящих после гомолитического раскрытия кольца, а диазиридины вообще не дают производных кислот.

Детальное рассмотрение реакций, которые не протекают с соединениями, имеющими трехчленный цикл, несмотря

на то что их следовало бы ожидать по аналогии с реакциями соединений с открытой цепью или с большими циклами, показывает, что должны были бы разрываться одна связь трехчленного цикла и экзоциклическая связь, идущая от кольцевого атома, находящегося напротив (тип *А*). Обе эти связи, которые в *А* обозначены жирными линиями, так расположены в пространстве, что проекция одной связи на пространственное направление другой равна нулю. Однако синхронные реакции требуют, чтобы разрывающиеся связи могли бы расположиться параллельно [82, 83]. Следовательно, одновременный разрыв обеих, обозначенных в *А* жирными линиями связей запрещен со стереоэлектронной точки зрения.



Тип *А* Тип *Б*

Такое стереоэлектронное объяснение подтверждается тем, что аналогичные реакции протекают с большой легкостью, если одна из двух участвующих в реакции связей находится в трехчленном цикле, а другая исходит от атома, соседнего с трехчленным циклом (тип *Б*). Здесь возможно их параллельное расположение, т. е. имеется предпосылка для оптимального течения синхронной реакции.

Вследствие жесткости трехчленного цикла стереоэлектронный контроль рассматриваемых реакций выражен очень отчетливо. Обсуждение базируется на предположении о синхронном механизме реакций. Этот механизм кажется правдоподобным, так как либо существует аналогия с реакциями соответствующих групп в нециклических соединениях, либо трехчленный цикл и вторая участвующая в реакции связь сами по себе стабильны в условиях реакции.

Например, катализируемая основаниями перегруппировка 2-*трет*-бутилоксазиридина (*102*) в изомерный амид

кислоты [уравнение (66)] невозможна. Перегруппировка должна была бы затрагивать две связи, расположение которых отвечает типу *А*.

N-*трет*-C_4H_9 —/→ R—CO—NH—*трет*-C_4H_9 (66)

102

(67)

103

Катализируемое основаниями дезалкилирование азота в ходе раскрытия трехчленного цикла протекает легко [уравнение (67)]. Связи С—Н и О—N могут расположиться в соединении *103* параллельно (тип *Б*).

К запрещенным реакциям (тип *А*) относится никогда не наблюдавшееся превращение диазиридинов (*104*) в амидины (*105*)

(68)

104 105

(69)

Напротив, разрыв С—Н-связи и последующее N—N-расщепление как при кислотном катализе, так и при радикальном «жидкофазном разложении» встречается очень часто (тип *Б*).

При радикальной атаке 2-алкилоксазиридинов никогда не затрагивается C—H-связь, идущая от углерода кольца (*102*, тип *A*), а атакуются заместители у атома азота (*103*, тип *Б*). Лишь в соединении *103* C—H-связь расположена параллельно N—O-связи, и поэтому она разрывается одновременно с расщеплением цикла.

По аналогичным стереоэлектронным причинам никогда не наблюдается перегруппировки 3,3-пентаметиленоксазиридина (*106*) в капролактам

106 (70)

Кажущееся исключение подтвердило указанный принцип. Диазиридины, очень стабильные по отношению к щелочам, быстро разлагаются едким натром, если они имеют гидроксильную группу в α-положении [уравнение (61)]. Для объяснения этого можно было бы принять согласованное действие двух факторов: подачи электронов от депротонированного кислорода гидроксильной группы и тенденции к расщеплению N—N-связи (*107*). Разрыв C — C-связи и образование аммиака как бы подтверждают синхронное расщепление. Однако представленная в схеме *107* реакция со стереоэлектронной точки зрения запрещена (тип *A*).

107 *108*

Оказалось, что тщательно очищенный оксидиазиридин (например, *94*) очень стабилен и что добавка α-оксикетона способствовала быстрому разложению. Каталитическое действие оксикетона лучше всего объясняется присоединением

к NH-группе (*108*). Раскрытие кольца по N—N-связи и C—C-расщепление соответствуют в этом случае типу *Б* с параллельным расположением участвующих связей. При реакции разложения, показанной стрелками на схеме *108*, регенерируется снова 1 моль оксикетона.

Некоторые другие наблюдения могут быть объяснены со стереоэлектронной точки зрения. Для изомеризации 2-алкил-3-фенилоксазиридинов (*109*) в нитроны наблюдается неожиданно высокий активационный барьер, который для 2-*трет*-бутилсоединения составляет 28 *ккал* [84]. При кислотном гидролизе диазиридинов значение энтальпии активации составляет 23—27 *ккал* [76]; кислотный гидролиз оксазиридинов протекает согласно данным препаративного исследования тоже очень медленно.

109 *110* *111*

При соответствующем изображении структур (*109—111*) видно, что связь трехчленного кольца, разрывающаяся при этих реакциях, и неподеленная электронная пара азота, находящегося напротив этой связи, имеют неблагоприятную пространственную ориентацию типа *А*. Однако именно содействие неподеленной электронной пары является предпосылкой для полярного расщепления C—N-связи.

У многих 2-алкилоксазиридинов и диазиридинов, производных формальдегида, гидролиз затруднен настолько, что возникает конкурирующая реакция: разрыв связи между гетероатомами и последующая миграция алкила от углерода к азоту [уравнение (71)]. Связи в структуре *112*, участвующие в этом процессе, могут расположиться параллельно (тип *Б*).

(71)

112

Все же, несмотря на то что кислотный гидролиз диазиридинов в гидразины очень затруднен, он протекает, за некоторыми исключениями, однозначно. Отсутствие скелетных перегруппировок показывает, что карбкатион, образующийся при гидролизе [уравнение (72)], частично стабилизирован соседним атомом азота. Стереоэлектронное рассмотрение превращений необходимо несколько уточнить: решающее значение имеет не положение связи трехчленного кольца, подлежащей разрыву, а пространственное расположение свободной орбитали, образующейся при раскрытии кольца. При гидролизе диазиридина (*113*) эта орбиталь расположена перпендикулярно к плоскости, образованной углеродом и его обоими экзоциклическими заместителями, т. е. перпендикулярно к плоскости рисунка. Орбиталь неподеленной электронной пары у непротонированного азота образует как раз с этим пространственным направлением большой угол, но лежит по отношению к нему не строго перпендикулярно. Вероятно, неподеленные электроны у азота могут еще в известной степени содействовать образованию катиона на углероде.

$$R_2C(\overset{\oplus}{N}H{-}R')(NR') \;\rightarrow\; R_2C{=}\overset{\oplus}{N}(R')(NH{-}R') \;\rightarrow\; R{-}CO{-}R \;+\; R'{-}NH{-}NH{-}R' \qquad (72)$$

113

Оксазиридины могут быть настолько дестабилизированы арильными или ацильными заместителями, что претерпевают маловероятные по стерическим причинам превращения. В гл. «Оксазиридины» приведено много примеров изомеризации по уравнению (73), где мигрирующий радикал R′— бензоил, арил или водород [см. уравнения (34), (57), (58) и (92) в гл. «Оксазиридины»].

$$R'R\,C(O)(NR'') \;\rightarrow\; R{-}CO{-}N(R')(R'') \qquad (73)$$

V. ДИАЗИРИДИНОНЫ

Пока описан лишь один стабильный диазиридинон. Грин и Стоул [85] получили из N, N′-ди-*трет*-бутил-N-хлормочевины (*114*) ди-*трет*-бутилдиазиридинон (*115*) с выходами 40—80%

$$\underset{114}{OC\begin{matrix} \diagup N(Cl)\text{—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9 \\ \diagdown NH\text{—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9 \end{matrix}} \longrightarrow \underset{115}{OC\begin{matrix} \diagup N\text{—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9 \\ | \\ \diagdown N\text{—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9 \end{matrix}} \qquad (74)$$

Замыкание кольца происходило при действии калия в пентане или *трет*-бутилата калия в *трет*-бутиловом спирте. Путь синтеза хорошо согласуется с представлениями о диазиридиновых синтезах: азот депротонируется сильными основаниями и становится достаточно нуклеофильным для атаки на связь N—Cl.

Соединение *115* обладает рядом необычных свойств. Диазиридинон термически очень устойчив. Даже при 175° в течение 2 *час* он лишь частично разлагается. После 16-часового действия *трет*-бутилата калия в кипящем *трет*-бутиловом спирте он изменяется только наполовину. В эфирном растворе при комнатной температуре анилин в течение нескольких дней не реагирует с соединением *115*. При каталитическом гидрировании связь раскрывается и с выходом 96% образуется ди-*трет*-бутилмочевина [*116*, уравнение (75)]. Напротив, при действии боргидрида натрия раскрывается C—N-связь и образуется N-формил-ди-*трет*-бутилгидразин [*117*, уравнение (76)]. С сухим хлористым водородом получается хлорангидрид *118*, который при обработке *трет*-бутилатом калия вновь образует трехчленное кольцо.

$$\text{OC}\begin{matrix}\text{N—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9\\ | \\ \text{N—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9\end{matrix}\ (115) \xrightarrow{H_2} \text{OC}\begin{matrix}\text{NH—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9\\ \text{NH—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9\end{matrix}\ (116) \qquad (75)$$

$115 \xrightarrow{NaBH_4}$ 117; $115 \underset{\text{KO—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9}{\overset{\text{HCl}}{\rightleftarrows}}$ 118

$$\underset{118}{\text{Cl—CO—N}(\textit{трет}\text{-}C_4H_9)\text{—NH—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9} \qquad \underset{117}{\text{H—CO—N}(\textit{трет}\text{-}C_4H_9)\text{—NH—}\textit{трет}\text{-}C_4H_9} \qquad (76)$$

Доказательством трехчленной циклической структуры соединения *115* служит наряду с химическим поведением положение карбонильных полос в ИК-спектре, которые имеют максимумы при 1880 и 1862 $см^{-1}$, что характерно также для α-лактамов [86].

Значительно менее стабильными должны быть диазиридиноны с одним незамещенным атомом N (*120*) или незамещенный диазиридинон (*121*). Такие диазиридиноны, вероятно, получаются в качестве промежуточных продуктов при реакциях 2-карбамоилоксазиридинов (*120, 121*) [47, 48]

$$\underset{119}{\text{R—HN—CO—N}\overset{|}{\underset{\text{O}}{<}}\text{C(H)}C_6H_5} \xrightarrow{^{\ominus}OH} \underset{\text{HN}}{\overset{\text{R—N}}{|}}\!>\!\text{CO} \xrightarrow{CH_3OH} C_6H_5\text{—NH—NH—CO—OCH}_3 \qquad (77)$$

120: $R=C_2H_5$
121: $R=H$

VI. НОВЫЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ДИАЗИРИДИНОВ

Химия диазиридинов подробно рассмотрена в [87]. Интенсивное развитие этой области химии в последние годы обусловлено, с одной стороны, внедрением в промышленность нового метода синтеза гидразина — через промежуточное образование диазиридинов, с другой стороны,— поиском биологически активных соединений стероидного ряда.

Получение диазиридинов из кетонов, жидкого аммиака и хлора описано в патенте [88]. Из бутанона диазиридин образуется с выходом 93,5%.

По методикам, разработанным Оме [89], можно получать алкилгидразины из циклогексанона, первичных аминов и гидроксиламин-О-сульфокислоты в одну стадию. Диазиридины, образующиеся в качестве промежуточных продуктов, не выделяются. Например, этилгидразин получается с выходом 67%, бензилгидразин — с выходом 70%.

Был запатентован синтез диазиридинов из N-хлоркетиминов и аммиака [90]

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}NCl \xrightarrow[0^\circ]{NH_3;\ CH_3OH} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} \qquad (78)$$

Изучены превращения хлоримидов, полученных из циклогексанона и октанона-2.

Вместо N-хлоркетимина в реакцию можно вводить дихлорамин, который в присутствии основания быстро отщепляет одну молекулу HCl. Смесь N-дихлорциклогексиламина и *н*-пропиламина образует 1-*н*-пропил-3,3-пентаметилендиазиридин [91]

$$C_6H_{11}{-}NCl_2 \xrightarrow{C_3H_7{-}NH_2} (CH_2)_5C\!<\!\begin{matrix} NH \\ | \\ N{-}C_3H_7 \end{matrix} \qquad (79)$$

Ранее опубликованные данные о диазиридинах, полученных из стероидных кетонов [92], были дополнены патентом [93]. Из кетонов с аммиаком и гидроксиламин-О-сульфокислотой получаются диазиридины. Например,

3, 3-гидразн-17-метил-5β-андростанол-17β получается с выходом 47%.

О получении диазиридинов из половых гормонов и родственных стероидных кетонов сообщается в патенте [94]. Сначала кетоны (взаимодействием с циклогексиламином) превращают в основания Шиффа. При обработке этих оснований Шиффа метанольным раствором аммиака и гидроксиламин-О-сульфокислотой удалось ввести диазиридиновый цикл в стерически сильно затрудненное положение 17. С выходом 30—50% были синтезированы диазиридины из *транс*-дегидроандростерона (*122*), эпиандростерона, андростерона и его метилового эфира, а также из эстрона и его метилового эфира. Из частично кетализированного дикетона был получен 3-этилендиокси-5-экстрен-17-спиро-3'-диазиридин, а из дикетона — бифункциональный диазиридин *123*. Эти соединения проявляют значительную биологическую активность. Например, соединение *122* обладает гипотенсивным действием (показано на крысах).

HN—NH

HO

122

HN—NH

HN

HN

123

Необычное образование диазиридина наблюдал Аппель [95]. Триметиламмонийимид отдает свою NH-группу основанию Шиффа, что приводит к диазиридину с небольшим выходом

$$(CH_3)_3N^{\oplus}—^{\ominus}NH + C_2H_5—CH{=}N—C_6H_{11} \rightarrow \text{H, C}_2\text{H}_5\text{ at C; C—NH—N(C}_6\text{H}_{11}\text{)—C} \qquad (80)$$

Радеглиа [97] исследовал поведение метиленовой группы диазиридинового и оксазиридинового циклов в спектрах ЯМР. Измерены геминальные константы и константы спин-

спинового взаимодействия $^{13}C—H$. Показана связь данных ЯМР с электроотрицательностью атомов, составляющих трехчленный цикл.

При взаимодействии соединений фосфора с диазиридином были получены соединения *124* и *125* [98]. Соединение *124* показало in vivo умеренное цитоксичное действие.

$$\begin{array}{ccccc} н\text{-}C_4H_9—N & & O & & N—н\text{-}C_4H_9 \\ | \diagdown & & \| & & \diagup | \\ | & N— & P & —N & | \\ | \diagup & & | & & \diagdown | \\ C_2H_5—HC & & X & & CH—C_2H_5 \end{array}$$

124: $X{=}NH—COOC_2H_5$

125: $X{=}Cl$

Фениловый эфир винилсульфокислоты может быть присоединен к диазиридинам [99], после кислотного гидролиза получают производное гидразина (*126*).

$$\begin{array}{c} R \diagdown \quad \diagup N—R' \\ C \quad | \\ R \diagup \quad \diagdown N—CH_2—CH_2—SO_2O—Ar \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ar—OSO_2—CH_2—CH_2—NH—NH—R' \qquad (81)$$

126

Отдельные детали синтеза гидразина через диазиридины составляют содержание многих патентов. Например, диазиридины могут быть гидролизованы в водном растворе с сильно кислыми ионообменными смолами [89; 100]. Выход гидразина при гидролизе 3-метил-3-этилдиазиридина составляет 95%. Таким же способом могут быть получены алкилгидразины.

Важная составная часть промышленного синтеза гидразина — превращение диазиридина в азин. Для этого на диазиридин действуют кетоном в присутствии кислоты в качестве катализатора [101]. Для азина бутанона выход составляет 93%.

Согласно другому патенту [102], при взаимодействии диазиринов с дикарбоновыми кислотами могут быть получены в одну стадию гидразиды кислоты. Например, гидразид малеиновой кислоты, являющийся гербицидом, образуется из метилэтилдиазиридина и малеиновой кислоты в водном растворе при 70—80°.

N-Хлоргуанидин- и N-оксигуанидин-O-сульфокислоты при нагревании с едким натром превращаются в семикарбазиды. Исследования с применением меченых соединений показали, что при этом конкурируют два процесса: образование трехчленного цикла через стадию диазиридинон-имина (87,5 %) и реакция, аналогичная гофмановскому расщеплению амидов кислот (12,5 %) [103].

Описано фотохимическое превращение C—N-диполя в диазиридин [104], а также разделение диазиридинов на инверсионные изомеры [105].

ЛИТЕРАТУРА

1. Church R. F., Kende A. S., Weiss M. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 2665 (1965).
2. Abendroth H. J., Henrich G., Angew. Chem., 71, 283 (1959).
3. Paulsen S. R., Huck G., Ber., 94, 968 (1961).
4. Schmitz E., Angew. Chem., 71, 127 (1959).
5. Abendroth H. J., Henrich G., пат. ФРГ 1082889 17/III (1958); англ. пат. 890334 28/II (1962), C. A., 58, 1463a (1963).
6. Paulsen S. R., бельг. пат. 588352 7/III (1959).
7. Schmitz E., Angew. Chem., 73, 23 (1961).
8. Schmitz E., Sitzungsbericht № 6 der Dtsch. Akad. d. Wiss., Akademie-Verlag, Berlin, 1962.
9. Schmitz E., Ohme R., Chem. Ber., 94, 2166 (1961).
10. Paulsen S. R., немец. пат. заявка 1209568 (1966).
10a. Paulsen S. R., пат. ФРГ 1126395 27/I (1962)., C. A., 57, 9857f (1962).
11. Abendroth H. J., пат. ФРГ 1089878 29/III (1960), C. A., 57, 3289i (1962).
12. Paulsen S. R., Huck G., немец. пат. заявка 1123330 8/II (1962), C., 1963, 12603.
13. Paulsen S. R., франц. пат. 1250305 29/III (1961), C., 1964, № 39, стр. 262.
14. Paget Ch. J., Davis Ch. S., J. med. Chem., 7., 626 (1964).
15. Chem. Eng. News., 27, 38—40, 1965.
16. Nachr. Chem. Techn., 13, 381 (1965).
17. Schmitz E., Ber., 95, 688 (1962).
18. Habisch D., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.
19. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. chem. Soc., 1965, 3101.
20. Schmitz E., пат. ФРГ 1107238 (1959).
21. Schmitz E., Habisch D., Ber., 95, 680 (1962).

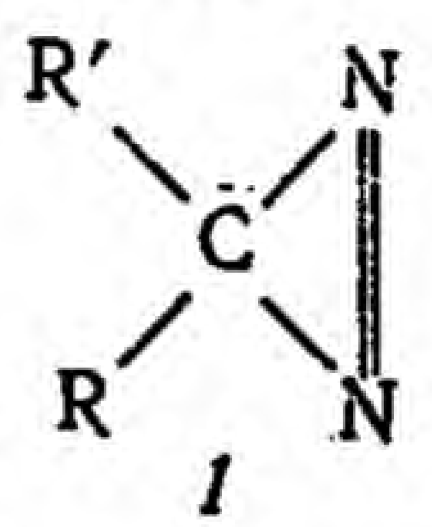
22. Schmitz E., Schinkowski K., Ber., 97, 49 (1964).
23. Schmitz E., Ber., 95, 676 (1962).
24. Abendroth H. J., пат. ФРГ 1127907, C. A., 57, 9664 (1962); добавление к англ. пат. 890334; C., 1965, 2583; англ. пат. 904545 29/VIII (1962); C., 1966, 1663.
25. Abendroth H. J., Angew. Chem., 73, 67 (1961).
26. Ohme R., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1962.
27. Schmitz E., Ohme R., Org. Syntheses, 45, 83 (1965).
28. Uebel J. J., Martin J. C., J. Am. Chem. Soc., 86, 4618 (1964).
29. Stark A., Schmitz E., Habisch D., Angew. Chem., 75, 723 (1963).
30. Schmitz E., Hörig Ch., Gründemann Ch., Ber., 100, 2093 (1967); Schmitz E., Hörig Ch., Ber., 100, 2101 (1967).
31. Schmitz E., Stark A., Hörig Ch., Ber., 98, 2509 (1965).
32. Ohme R., Schmitz E., Sterk L., J. pr. Chem., 37, 257 (1968).
33. Schmitz E., Ohme R., Schmidt R.-D., Ber., 95, 2714 (1962).
34. Schmitz E., Ohme R., Ber., 95, 2012 (1962).
35. Schmitz E., Angew. Chem., 76, 197 (1964); Angew. Chem. int. ed., 3, 333 (1964).
36. Prelog V., Kobelt M., Helv. chim. Acta, 32, 1187 (1949).
37. Djerassi C., Mitscher L. A., Mitscher B. J., J. Am. Chem. Soc., 81, 947 (1959).
38. Фретон Дж., в кн. «Гетероциклические соединения», т. 1, ИЛ, М., 1953.
39. Lüttringhaus A., Jander J., Schneider R., Ber., 92, 1756 (1959).
40. Ohme R., Schmitz E., Dolge P., Ber., 99, 2104 (1966).
41. Murawski D., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1965.
42. Ohme R., Schmitz E., Gründemann Ch., неопубликованные данные.
43. Rudner B., пат. США 2894028.
44. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Ber., 97., 2521 (1964).
45. Knudsen P., Ber., 47, 2698 (1914).
46. Ohme R., Schmitz E., Ber., 97, 297 (1964).
47. Schmitz E., Ohme R., Schramm S., Tetrahedron Letters, № 23, 1857 (1965).
48. Schramm S., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.
49. Middleton W. J., Krespan C. G., J. Org. Chem., 30, 1398 (1965).
50. Kitayew U. P., Budnikow G. K., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 4178 (1965).
51. Höhne, Institut für Strukturforschung der DAW, Berlin, частное сообщение.
52. Mannschreck A., неопубликованные данные.

53. Brown H. C., Tsukamoto A., J. Chem., Soc., 83, 2016 (1961).
54. Bottini A. T., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., 80, 5203 (1958).
55. Bottini A. T., VanEtten R. L., Davidson A. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 755 (1965).
56. Bardos Th. J., Szántay Cs., Navada C. K., J. Am. Chem. Soc., 87, 5796 (1965).
57. Mannschreck A., Radeglia R., Gründemann E., Ohme R., Ber., 100, 1778 (1967).
58. Попл Дж., Шнейдер В., Бернстейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
59. Gründemann E., частное сообщение.
60. Schmitz E., Ohme R., Ber., 95, 795 (1962).
61. Schmitz E., Habisch D., Rev. Chim. (Bukarest), 7, 1281 (1962).
62. Kato H., Ohta M., Bull. chem. Soc. Japan, 35, 2048 (1962); C., 1966, 1350.
63. Paulsen S. R., пат. ФРГ 1136343 13/IX (1962), C. A., 58, 3436g (1963).
64. Schmitz E., in «Advances in Heterocyclic Chemistry» (Ed. by A. Katritzky), Vol. 2, Academic Press, New York, 1963, p. 114.
65. Takagi S., Sugii A., J. pharmaz. Soc. Japan, 79, 103 (1959). C. A., 63, 10086h (1959).
66. Синтезы органических препаратов, т. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 319.
67. Синтезы органических препаратов, т. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 199.
68. Renaud R., Leitch L. C., Can. J. Chem., 32, 545 (1954); C. A., 49, 4502h (1955).
69. Westphal O., Ber., 74, 759 (1941).
70. Кост А. Н. и др., Вестник МГУ (физико-математическая серия) 14, 211 (1959); C., 1961, 12826; ЖОХ, 30, 3280 (1960); C., 1961, 13522; 32, 874 (1962); C., 1963, 14 669; Кост А. Н., Сагитуллин Р. С., Усп. хим., 23, 361 (1964).
71. Stroh H.-H., Scharnow H.-G., Ber, 98, 1588 (1965).
72. Audrieth L. F., Diamond L. H., J. Am. Chem. Soc., 76, 4869 (1954).
73. Gever G., Hayes K., J. Org. Chem., 14, 813 (1949).
74. Gösl R., Meuwsen A., Ber., 92, 2521 (1959).
75. Schmitz E., Ohme R., Angew. Chem., 73, 220 (1961).
76. Szántay Cs., Schmitz E., Ber., 95, 1759 (1962).
77. Kreevoy M. M., Taft R. W., jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 5590 (1955).
78. Schmitz E., Habisch D., Gründemann Ch., Ber., 100, 142 (1967).
79. Jankowski A., Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung, Bonn, 17/IX 1965.
80. Jankowski A., Paulsen S. R., Angew. Chem., 76, 229 (1964).
81. Уотерс У., Механизм окисления органических соединений, изд-во «Мир», М., 1966.

82. Barton D. H. R., J. chem. Soc., 1953, 1027.
83. Гроб К. А., в кн. «Теоретическая органическая химия», ИЛ, М., 1963.
84. Hawthorne M. F., Strahm R. D., J. Org. Chem., 22, 1263 (1957).
85. Greene F. D., Stowell J. C., J. Am. Chem. Soc., 86, 3569 (1964).
86. Baumgarten H. E., J. Am., Chem. Soc., 84, 4975 (1962).
87. Müller E., in «Methoden d. organ. Chemie «Houben-Weyl», Band 10/2, Verlag G. Thieme, Stuttgart, 1967, s. 71—84.
88. Бельг. пат. 652812 31/XII (1964).
89. Ohme R., Schmitz E., Sterk L., J. pr. Chem., 37, 257 (1968).
90. Fuchs J. J., пат. США 3290289 6/XII (1966); C. A., 66, 55472.
91. Schmitz E., Ohme R., Flamme W., неопубликованные данные.
92. Church R. F., Kende A. S., Weiss M. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 2665 (1965).
93. Голланд. пат. 6509356 28/II (1966); C. A., 65, P3492f (1966).
94. Голланд. пат. 6605966 7/XI (1966); C. A., 66, 115964g (1967).
95. Appel R., Heinen H., Schöllhorn R., Ber., 99, 3118 (1968).
96. Middleton W. J. пат. США 3226439 28/XII (1965); C. A., 64, 9597e (1966).
97. Radeglia R., Spectrochim. Acta, 23, A., 1677 (1967).
98. Szantay Cs., Chemielewicz U. F., Bardos T. J., J. Med. Chem., 10, 101 (1967).
99. Dorn H., Walter K. H., Ann., в печати.
100. Бельг. пат. 650329 11/I (1965); C. A., 63, P16355c (1965).
101. Jankowski A., Huck G., Paulsen S., пат. ГДР 1238460 (1967); англ. пат. 1027751 (1966); C., 1968, 2580; голланд. пат., 6411384 19/VII (1965); C. A., 64, 3358d (1966).
102. Голланд. пат. 6502841 27/IX (1965); C. A., 64, 5012d (1966).
103. Ohme R., Preuschof H., Ann., 721, 25 (1969).
104. Pleiss M. G., Moore J. A., J. Am. Chem. Soc., 90, 4738 (1968).
105. Mannschreck A., Seitz W., Angew. Chem., 81, 224 (1969).

ДИАЗИРИНЫ

Диазирины (*1*) содержат N=N-двойную связь в трехчленном цикле. Этот класс соединений стал известен лишь с 1960 г.; однако структурная формула (*1*) уже в течение десятилетий употреблялась для изображения алифатических диазосоединений. Курциус изображал так диазоуксусный эфир [1], Пехманн [2] — диазометан



Циклическое строение диазометана уже в 1911 г. оспаривал Тиле [3]. Однако предложенная им линейная структура диазометана была принята химиками лишь после введения понятия о мезомерии. Именно для реакций диазометана оправдало себя представление о полярных граничных структурах [4].

Линейная структура диазометана в настоящее время твердо установлена [5]. При всех дискуссиях о структуре диазометана никогда не обсуждали возможность существования диазиринов. Вопрос о существовании циклических диазосоединений не возникал до тех пор, пока не были проведены первые синтезы диазиринов [6, 7]. Неожиданно при синтезе циклических диазосоединений было установлено, что в большинстве случаев они получаются проще, чем давно известные линейные диазосоединения. Циклические диазосоединения (диазирины *1*) получаются всегда с хорошими выходами дегидрированием легко доступных диазиридинов.

I. СИНТЕЗ ДИАЗИРИНОВ

1. ПОЛУЧЕНИЕ 3,3-ДИАЛКИЛДИАЗИРИНОВ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ 3,3-ДИАЛКИЛДИАЗИРИДИНОВ

Все диазиридины с незамещенными обоими атомами азота легко дегидрируются до диазиринов. Поскольку легко доступны лишь дизамещенные по углероду цикла диазиридины, получаемые из кетонов, то этот метод ограничен синтезом 3, 3-диалкилдиазиринов (*I*)

$$\begin{matrix} R' \\ \quad \diagdown \\ \quad\quad CO \\ \quad \diagup \\ R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \quad\; NH \\ \diagdown \;\; \diagup | \\ C \;\; | \\ \diagup \;\; \diagdown | \\ R \quad\; NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \quad\; N \\ \diagdown \;\; \diagup \| \\ C \;\; \| \\ \diagup \;\; \diagdown \| \\ R \quad\; N \end{matrix} \qquad (1)$$

Дегидрирование (окисление) в соответствии с уравнением (1) можно проводить окисью ртути, щелочным раствором перманганата или кислым раствором бихромата [6]. В подавляющем большинстве случаев используют окись серебра [7, 8]. В зависимости от растворимости исходного и конечного продукта реакцию проводят в водном или эфирном растворе. За ходом реакции можно следить по образованию серебряного зеркала, которое часто появляется уже через несколько секунд. Появление конечного продукта реакции легко определить, так как исчезает окислительная способность диазиридина по отношению к иодиду.

Общую применимость диазиринового синтеза подтверждает в числе прочего и получение большого числа диазиринов из стероидных кетонов. Получение диазиринов (табл. 1) лимитировано лишь синтетической доступностью диазиридинов; дегидрирование до диазиринов при действии окиси серебра удается всегда. В большинстве случаев нет необходимости в предварительном выделении диазиридинов.

Диазирины ряда стероидов приведены в табл. 2. Согласно предложенной номенклатуре, обозначение 3,3-азоозначает диазирин, атом С которого идентичен третьему атому С стероида.

Таблица 1

Получение 3,3-диалкилдиазиринов дегидрированием 3,3-диалкилдиазиридинов [уравнение (1)]

Кетон для получения диазиридина	Дегидрирующее средство	Выход[а], %	Т. кип.[б], °С	Литература
Ацетон	Ag_2O	70	21(760)	8
Бутанон	HgO; $KMnO_4$		47(760)	6
Пентанон-3	HgO; $KMnO_4$		80—81(760)	6
н-Гептанон-4	Ag_2O	81	24—25(11)	8
Фенилацетон	$Cr_2O_7^{2-}$	92	39(0,6)	9
Ацетофенон	Ag_2O	76	—5[в]	8
Циклопентанон	Ag_2O	25	23(50)	10
Циклогексанон	Ag_2O	65—75	33(30)	8, 11
4-Метилциклогексанон	Ag_2O	37	81—82[в]	12
Циклогептанон	Ag_2O	60	41(12)	10
8-Тиабицикло-[3,2,1]-октанон-3	Ag_2O	79	101—104[в]	12
2-Оксициклогексанон	Ag_2O	70	46—47(0,8)	13
2-Оксициклогептанон	Ag_2O	27	57(0,4)	14
Оксиацетон	Ag_2O	41	41—42(11)	14
Ацетоин	Ag_2O	72	42(12)	14
Диацетоновый спирт	Ag_2O	68	55—56(12)	14
3,4-Диокси-4-метилпентанон-2	Ag_2O	44	89—92(2) 42—43[в]	14
4-Диэтиламинобутанон-2	Ag_2O	79	62—63(18)	14
4-Дибутиламинобутанон-2	Ag_2O	81	107—110(12)	14
Гексафторацетон	$Pb(OAc)_4$			15

[а] Выходы даны в расчете на диазиридин.
[б] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).
[в] Приведена температура плавления.

Приведенные в табл. 1 температуры кипения диазиринов значительно ниже температур кипения исходных кетонов. Вероятно, это объясняется меньшей полярностью диазиринов. Малая полярность проявляется также в поведении стероидных диазиринов при хроматографировании: все они

Таблица 2

Диазирины стероидного ряда [16]

Диазирин	Название	Выход[a], %
I	3,3-Азо-5α-андростанол-17β-ацетат	78
II	3,3-Азо-1α-метил-5α-андростанол-17β-ацетат	49
III	3,3-Азо-17α-метил-5α-андростанол-17β	76
IV	3,3-Азо-2α-17α-диметил-5α-андростанол-17β	55
V	3,3-Азо-4α-17α-диметил-5α-андростанол-17β	68
VI	3,3-Азо-17α-Метил-5β-андростанол-17β	25
VII	3,3-Азо-17α-этил-5α-эстранол-17β	47
VIII	2,2-Азо-5α-андростанол-17β-ацетат	22
IX	3,3-Азо-17α-метил-5α-андростанен-9(11)-ол-17β	72
X	3,3-Азоэстрен-5(10)-он-17	31
XI	3,3-Азо-5α-прегнанон-20	23
XII	3,3-Азоэстрен-5(10)-ол-17β	23

[a] Выходы даны в расчете на кетон.

элюируются раньше кетонов. Простые диазирины смешиваются со всеми органическими растворителями, но не с водой. Оксидиазирины относительно хорошо растворимы в воде.

Все приведенные в табл. 1 и 2 диазирины бесцветны. По запаху они очень похожи на исходные кетоны. Пентаметилендиазирин невозможно отличить по запаху от циклогексанона, диазирин *2* пахнет, как диацетоновый спирт, соединение *3* обладает типичным запахом оснований Манниха.

$$(CH_3)_2C(OH)-CH_2-C(N{=}N)-CH_3 \quad \textit{2}$$

$$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-C(N{=}N)-CH_3 \quad \textit{3}$$

Биологически особенно интересен диазирин III (см. табл. 2). Его анаболическое действие в 3 раза больше, чем у 17-метилтестостерона, в то время как андрогенное действие в 5 раз меньше [16].

2. 3-АЛКИЛДИАЗИРИНЫ

Для синтеза 3-алкилдиазиринов нет соответствующих насыщенных трехчленных циклов. Их получение связано всегда с дополнительным образованием пятичленного кольца (*4*) в условиях кислотного гидролиза. Группа N—C—N в трехчленном цикле соединения *4* значительно стабильнее, чем аналогичная группа в пятичленном цикле. Поэтому пятичленное кольцо можно гидролитически расщепить, не затрагивая диазиридиновый цикл. В реакционную смесь, полученную при гидролизе, добавляют бихромат, который тотчас окисляет образующийся диазиридин (*5*) до диазирина (*6*) [17, 18]

$$\underset{4}{\text{H(R)C}<\text{N}_2(\text{CHR})_2\text{NH}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} \underset{5}{\text{H(R)C}<\begin{matrix}\text{NH}\\ |\\ \text{NH}\end{matrix}} \xrightarrow{Cr_2O_7^{2\ominus}} \underset{6}{\text{H(R)C}<\begin{matrix}\text{N}\\ \|\\ \text{N}\end{matrix}} \quad (2)$$

Представленные в табл. 3 3-алкилдиазирины получены в одну стадию из диазиридинтриазолидинов (*4*).

Таблица 3

3-Алкилдиазирины, полученные по уравнению (2)

R	Выход, %	Т. кип[а]., °С	Литература
Метил		—6 (760)	18
Этил		—	18
н-Пропил	65—70	—	18, 19
Изопропил	73	—	19
трет-Бутил	84	—20[б] (до —19)	19, 20
втор-Бутил	92	50—52,5 (760)	19

[а] В скобках указано давление (*мм рт. ст.*).
[б] Приведена температура плавления.

С низкомолекулярными диазиринами следует обращаться с особой осторожностью. При попытке выделить в чистом виде приблизительно 0,1 *г* 3-метилдиазирина произошел сильный взрыв, так же, как и при попытке отогнать 1—2 *г* 3-*н*-пропилдиазирина от хлористого кальция. 3-Этилдиазирин не был выделен, но был охарактеризован присоединением реактива Гриньяра [21]*).

На основе метода синтеза 3-алкилдиазиринов [17, 18] был впервые получен простейший представитель ряда — циклодиазометан (*7*) [3]. При взаимодействии формальдегида с аммиаком и хлорамином при последующей конденсации диазиридина с формальдегидом вместо ожидаемого бицикла (*4*, R=H) образуется высокомолекулярный нелетучий продукт, при окислении которого бихроматом в серной кислоте получают диазирин с выходом 50%

$$\begin{matrix} CH_2O \\ NH_3 \\ NH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow H_2C\begin{matrix} \diagup N{-}CH_2{-} \\ | \\ \diagdown N{-}CH_2{-} \end{matrix} \longrightarrow \underset{7}{H_2C\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}} \qquad (3)$$

3. ОДНОСТАДИЙНЫЕ СИНТЕЗЫ ДИАЗИРИНОВ

При некоторых синтезах диазиринов обе N—N-связи образуются в одну стадию. И в этом случае можно предполагать промежуточное возникновение диазиридинов. Однако следующая стадия — дегидрирование или элиминирование — протекает настолько быстро, что доказать это невозможно.

Грэхэм получил диазирин (*7*) с выходом 62% из *трет*-октилазометина и дифторамина [22]

$$\begin{matrix} H_2C{=}N{-}\textit{трет}\text{-октил} \\ NHF_2 \end{matrix} \longrightarrow \underset{7}{H_2C\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}} \qquad (4)$$

---

*) *По-видимому,* образованием диазирина можно объяснить сильный взрыв, о котором сообщил Абендрот [21]. Взрыв произошел при попытке высушить сульфатом натрия продукт реакции, полученный при взаимодействии 3,3-диметилдиазиридина с хлором и более подробно не охарактеризованный.

Реакцию проводили при пониженном давлении; в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод. При аналогичном превращении *трет*-бутилазометина образуется наряду с диазирином (*7*) изобутилен и *трет*-бутилфторид. Диазирин кипит при —14°. В данном случае предполагалось промежуточное образование фторнитрена [23].

Используя дихлорамин, который легко получается из хлористого аммония и гипохлорита в параформе, можно осуществить другой синтез диазирина. *трет*-Октилазометин дает с дихлорамином диазирин [*7*, уравнение (5)] [24] с выходами до 31%. В качестве промежуточных стадий предполагалось образование дихлорированного метилендиамина (*8*) и N-хлорированного диазиридина (*9*).

$H_2C{=}N$—*трет*-октил + $NHCl_2$ → $H_2C(NH$—*трет*-октил$)(NCl_2)$ (*8*) → H_2C<(N—*трет*-октил)(N—Cl)> (*9*) → H_2C<(N=N)> (*7*) (5)

Об особенно простом синтезе диазиринов сообщили Оме и Шмитц [25]. Сульфат метилендиамина, который получается из формальдегида, формамида и серной кислоты [26], вносят в щелочной раствор гипохлорита. При этом происходит нейтрализация, N-хлорирование, замыкание кольца и дегидрирование до диазирина (*7*), который образуется с 26%-ным выходом

$H_2C(\overset{\oplus}{N}H_3)(NH_3)^{\ominus}$ $\xrightarrow{NaOCl,\ ^{\ominus}OH}$ $H_2C(NH_2)(NH_2)$ → $H_2C(NHCl)(NH_2)$ →

$$\rightarrow H_2C\left<{NH \atop NH}\right| \rightarrow \underset{7}{H_2C\left<{N \atop N}\right\|} \qquad (6)$$

Очень сходный метод был предложен недавно для получения *бис*-трифторметилдиазирина (*11*) [27]. 2,2-Диаминогексафторпропан (*10*) окисляется гипохлоритом в присутствии едкого натра при 40—60° в циклическое диазосоединение с выходом 78%

$$\underset{10}{(F_3C)_2C(NH_2)_2} \xrightarrow{NaOCl} \underset{11}{(F_3C)_2C\left<{N \atop N}\right\|} \qquad (7)$$

Соединение *11* кипит при —14°; плотность при —78° равна 1,8.

Алифатические и ароматические амидины так же, как О-метилизомочевина, дают с гипохлоритом или гипобромитом натрия в диметилсульфоксиде с водой галогенированный в положении 3 диазирин (*12*) [28]

$$R{-}C{\left({=NH \atop NH_2}\right)} \xrightarrow{NaOCl} \underset{12}{{R \atop Cl}{>}C\left<{N \atop N}\right\|} \qquad (8)$$

В соответствии с уравнением (8) были получены 3-хлордиазирины (*12*) со следующими заместителями: R = метил, *трет*-бутил, циклопропил, фенил, *п*-анизил, метоксил и винил, а также 3-бромдиазирины с R = метил и фенил.

Из ацетамидина в присутствии ацетата образуется 3-ацетокси-3-метилдиазирин. Выходы 3-галогендиазиринов составляют примерно 60%.

Считают [28], что дихлорамидин (*13*) при замыкании кольца, катализируемом основаниями, превращается в N-хлор-1-Н-диазирин (*14*); при этом пока не ясно, проте-

кает ли замыкание кольца в одну стадию или по аналогии с перегруппировкой Небера [29] — через образование промежуточного соединения типа нитрена. Соединение *14* теряет галоген, превращаясь в циклический катион *15*, который изостеричен катиону циклопропенилия. Катион *15* присоединяет галоген (и в одном случае ацетат) и превращается в стабильный диазирин

(9)

13 *14* *15*

Синтез дифтордиазирина (*16*), исследованный Митчем [30], так же, как других диазиринов, фторированных в положении 3 (*17* с X=Cl, CN, OCH_3, NF_2), и диазирина *18* еще не опубликован [53]*).

16 *17* *18*

4. РЕАКЦИИ ДИАЗИРИНОВ С СОХРАНЕНИЕМ ДИАЗИРИНОВОЙ ГРУППИРОВКИ

Поскольку диазириновая группа нечувствительна к химическим воздействиям, можно осуществлять превращения функциональных групп, не затрагивая трехчленного кольца. Реакции функциональных групп, достаточно далеко удаленных от диазириновой группы, протекают без осложнений. Например, оксадиазирин *19* при действии 3,5-динитробензоилхлорида дает кристаллический динитробен-

*) Синтез дифтордиазирина *16* был опубликован после написания монографии: от *бис*-дифтораминодифторметана отщепляли фтор с помощью дициклопентадиенилжелеза [53а].

зоат. Эфир содержит азот диазириновой группы, при щелочном гидролизе регенерируется оксидиазирин [14]

$$\mathbf{19} \rightleftarrows \text{O—CO—}C_6H_3(NO_2)_2 \qquad (10)$$

Аналогичное ацилирование может быть проведено с диазиринами, полученными из оксиацетона, ацетоина или 2-оксициклопентанона.

Оксигруппа стероидного диазирина *20* ацетилируется с выходом 82%; к С=С-двойной связи соединения *21* был присоединен хлор [16]

20 *21*

При кватернизации диазирина *3* иодистым метилом и последующем элиминировании по Гофману диазириновая группа остается незатронутой. Отщепление амина от четвертичного основания протекает уже при температуре водяной бани и дает 50% 3-метил-3-винилдиазирина (*22*) [14].

$$(C_2H_5)_2N\text{—}CH_2\text{—}CH_2(H_3C)C(N{=}N)\ (\mathbf{3}) \longrightarrow H_2C{=}CH(H_3C)C(N{=}N)\ (\mathbf{22}) \qquad (11)$$

Напротив, критическими являются все реакции, при которых уменьшается электронная плотность у атома С, соседнего с углеродом кольца. Окисление α-оксидиазирина до циклического диазокетона удалось лишь в одном случае. Из оксидиазирина *19* при действии *трет*-бутилгипо-

хлорита в присутствии пиридина с выходом 36% был получен циклический диазокетон *23* [13]

$$\mathbf{19}\ \xrightarrow[\text{пиридин},\ CCl_4]{(CH_3)_3COCl}\ \mathbf{23} \qquad (12)$$

Двойную связь в соединении *22* можно расщепить озоном при температуре сухого льда, не затрагивая трехчленного кольца. Если озонирование ведут в метиловом спирте, то наряду с формальдегидом образуется гидроперекись эфира *24*. При восстановлении триэтилфосфитом получают циклический диазоальдегид *25*

$$\underset{\mathbf{22}}{(H_2C{=}CH)(H_3C)C{<}(N{=}N)}\ \xrightarrow[68\%]{O_3/CH_3OH}\ \underset{\mathbf{24}}{HOO{-}CH(H_3CO){-}C(H_3C){<}(N{=}N)}\ \xrightarrow{(C_2H_5O)_3P}\ \underset{\mathbf{25}}{(OCH)(H_3C)C{<}(N{=}N)} \qquad (13)$$

Диазирины *24* и *25* выделены не были, но их образование доказано последующими превращениями [14].

II. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗИРИНОВ

1. УФ- И ИК-СПЕКТРЫ ДИАЗИРИНОВ

ЛАУ*) (L a u A.)

а. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДИАЗИРИНОВ

Особые химические свойства трехчленных циклических соединений отражаются в соответствующих спектрах. Среди

*) Институт оптики и спектроскопии Немецкой Академии наук, Берлин—Адлерсхоф.

трехчленных циклических соединений наибольший интерес прежде всего с точки зрения электронных спектров представляют диазирины, поскольку они содержат в трехчленном цикле хромофор (—N=N—). Не удивительно поэтому, что сразу же после получения этого нового класса веществ был проведен ряд спектроскопических исследований, преимущественно в области электронных спектров [22, 31, 32].

Уже при поверхностном рассмотрении электронных спектров диазиринов становится очевидным их отличие от спектров других азосоединений, в особенности от спектров изомеров с открытой цепью. Так, диазирины поглощают не в видимой области спектра, а в более коротковолновой. Спектр поглощения состоит из ряда относительно резких полос, интенсивность которых увеличивается при больших длинах волн, и ряда диффузных полос малой интенсивности. Кроме этих полос, дающих общую картину, имеется еще большое число более или менее четких, но в большинстве случаев слабых полос. Спектры всех до сих пор известных диазиринов в общем весьма сходны между собой, хотя более тонкие особенности колебательной структуры показывают значительное различие. На рис. 1—3 изображены спектры некоторых диазиринов.

При сравнении со спектрами азосоединений спектры диазиринов показали сходство лишь со спектром 2,3-диазабицикло-[2, 2, 1]-гептена-2, что впервые было отмечено Грэхэмом [22]. У этого соединения N—N-хромофор также находится в напряженной циклической системе (в бицикле).

Вследствие особого положения диазиринов нет единого мнения, вызвано ли УФ-поглощение переходом $n \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$. По этому вопросу имеются работы Меррита [31], Лау [32] и Фрея [33]. В самое последнее время благодаря количественному расчету по расширенному методу Хюккеля, выполненному Гофманом, к этой проблеме удалось подойти с новой точки зрения. Гофман указывает, что поглощение может быть объяснено переходом $\sigma \rightarrow \pi^*$ (переход электрона из состояния в трехчленном цикле в π^*-состояние).

Прежде всего на основании рассмотрения электронной конфигурации следует выяснить, между какими состояния-

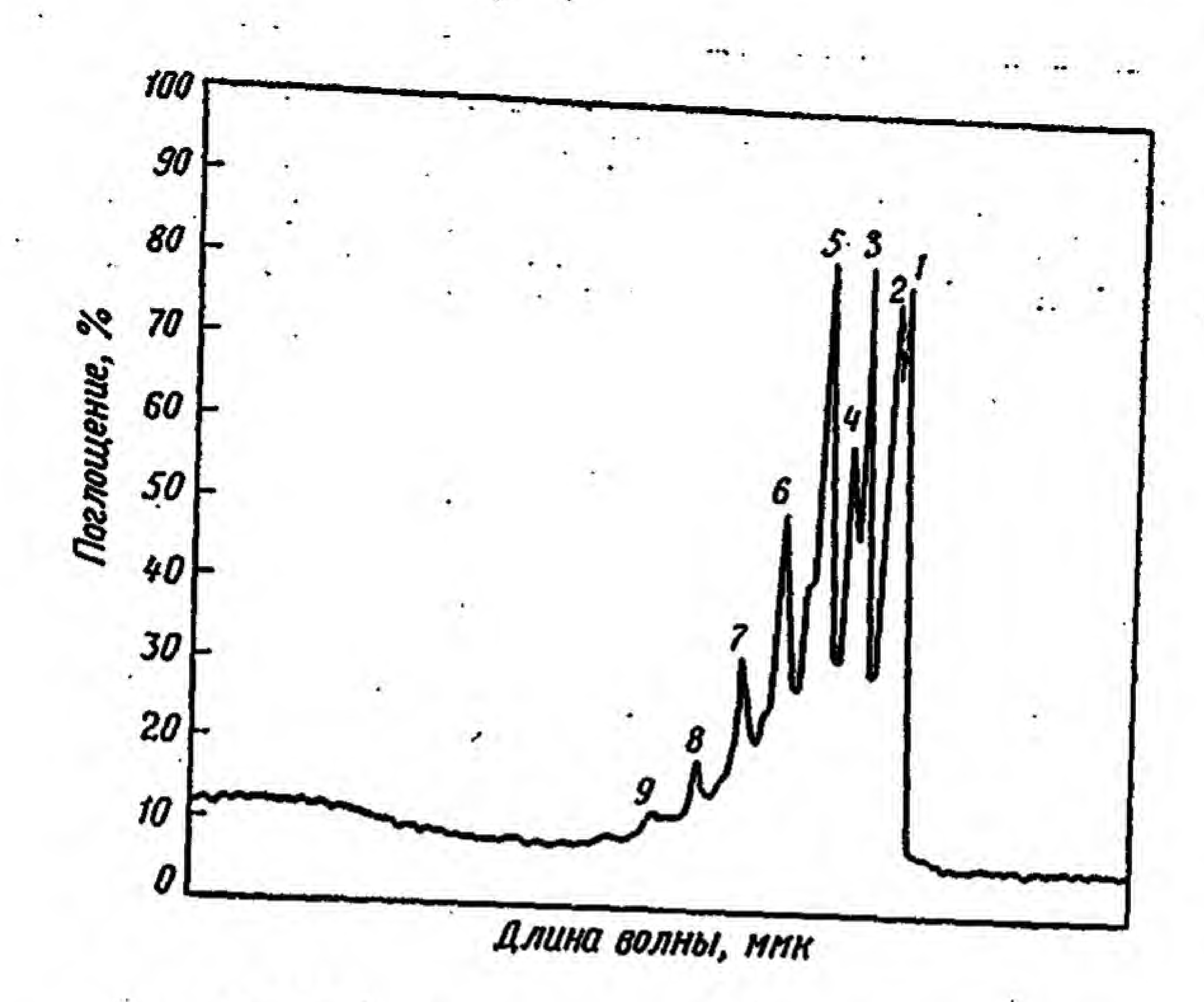


Рис. 1. УФ-спектр диазирина в газовой фазе [22].
$E_{308,5\ ммк}$ =176 *л/моль·см.* $\lambda_{макс}$, *ммк*: *1* — 324,5; *2* — 322,5; *3* — 316,5; *4* — 313,5; *5* — 308,5; *6* — 301; *7* — 294; *8* — 288; *9* — 282.

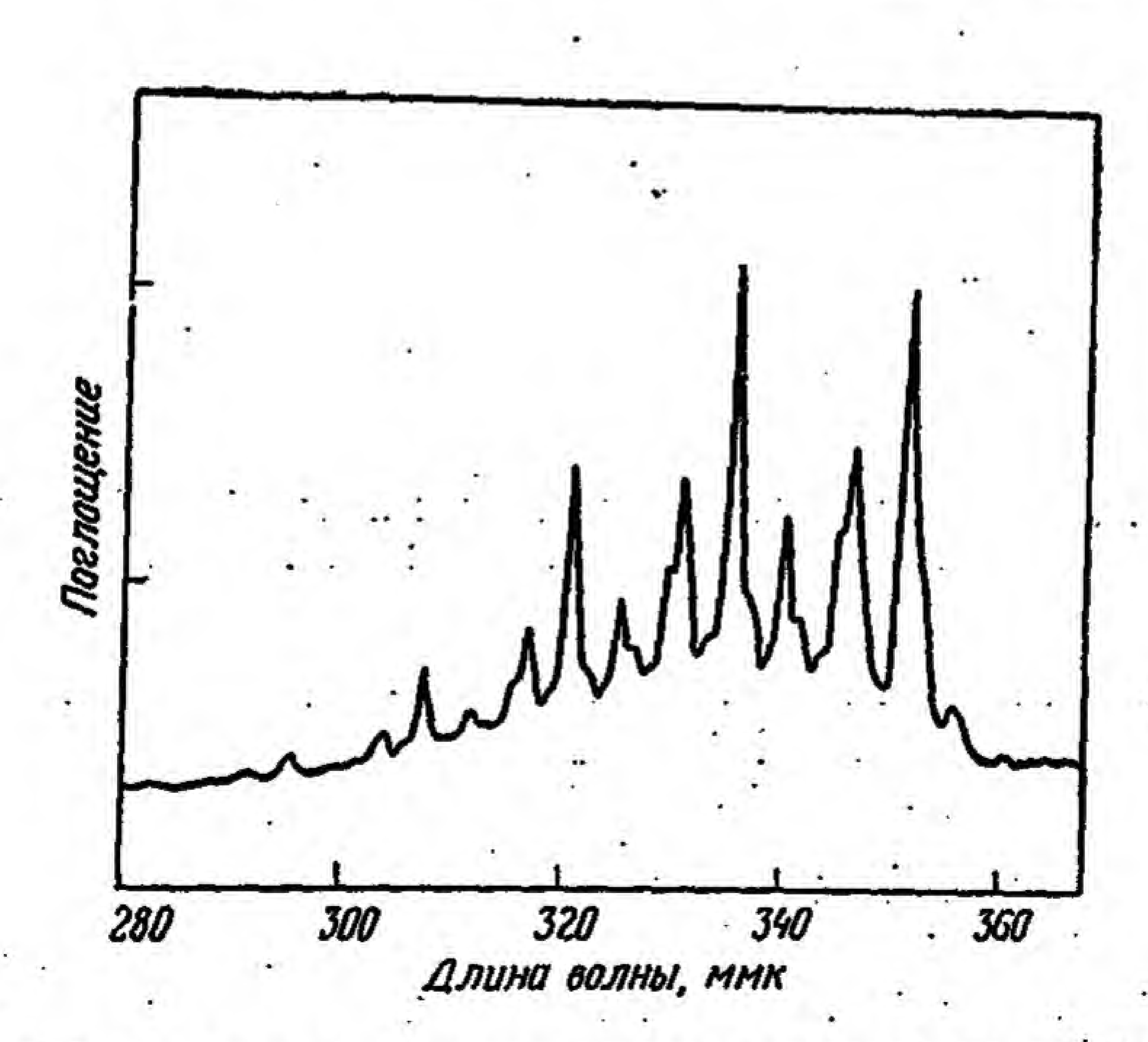


Рис. 2. УФ-спектр хлорфтордиазирина в газовой фазе [43] (давление 10 *мм рт. ст.*, толщина слоя 10 *мм*).

ми разрешены переходы. Для простоты расчет был проведен лишь для первого члена ряда (причем атомы водорода не принимали во внимание), однако этот расчет в общем применим для всех диазиринов. Атом углерода и два атома

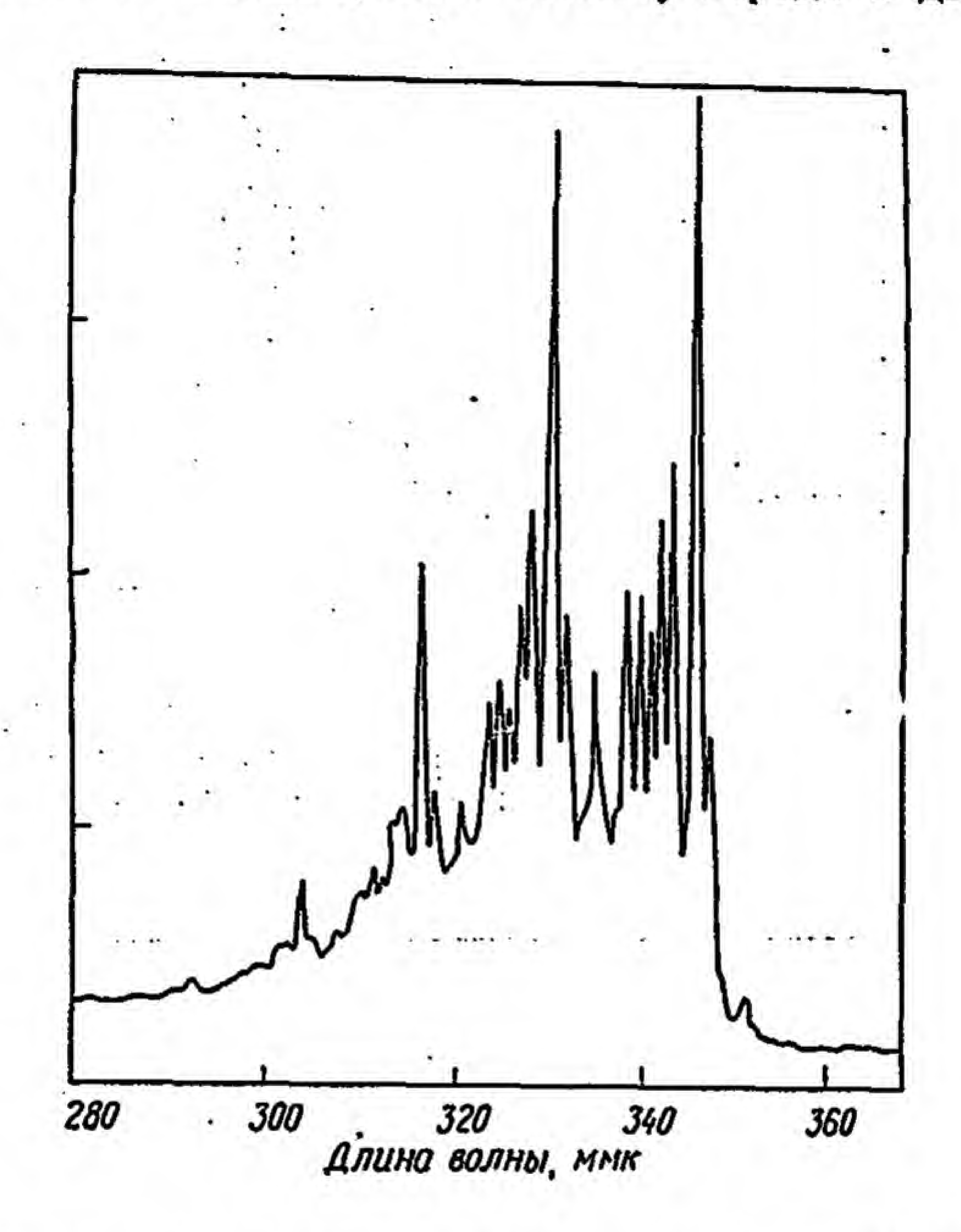


Рис. 3. УФ-спектр цианфтордиазирина в газовой фазе [43] (давление 20 *мм рт. ст.*, толщина слоя 10 *см*).

азота, так же как у Коулсона и Моффита [35] при расчете циклопропана, предоставляют для образования связей по две атомные орбитали (рис. 4). Дополнительно предоставляются по одной атомной орбитали $2p$ (для образования π-связи) и орбитали $2s$ (для неподеленных электронных пар двух атомов азота). Таким образом, получают 10 атомных орбиталей для 12 электронов. Из этих атомных орбиталей линейными комбинациями образуются молекулярные ор-

битали. Учитывая симметрию соответствующей молекулы, эти линейные комбинации могут быть существенно упрощены и представлены более наглядно.

Диазирин обладает осью симметрии второго порядка C_2 (ось z) и двумя плоскостями симметрии σ_v (x, z) и $\sigma_{v'}$ (z, y)

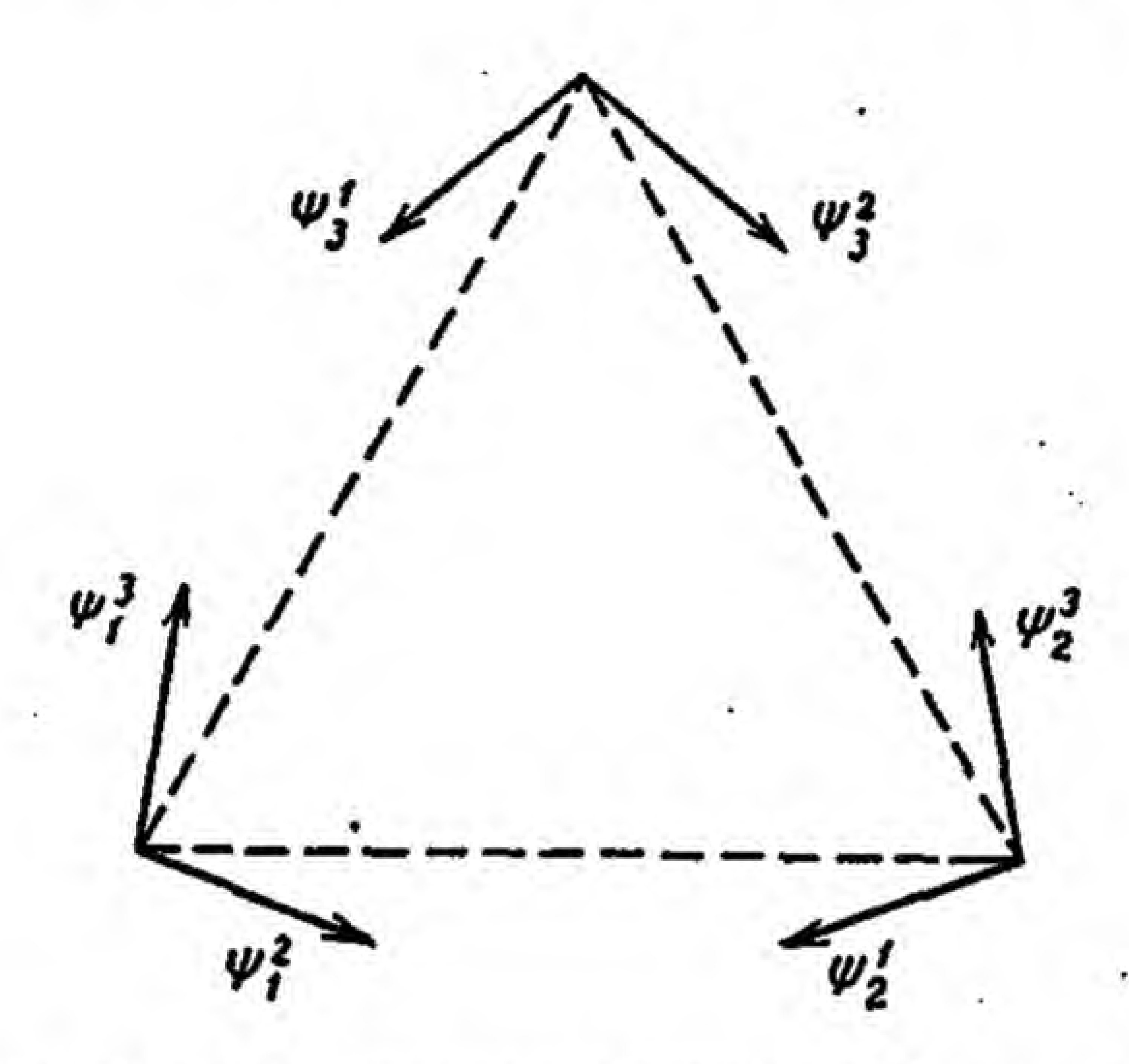


Рис. 4. Стрелки указывают направления гибридных орбиталей внутри трехчленного цикла [35].

(плоскость кольца и перпендикулярная к ней плоскость, в которой находятся оба атома H), следовательно, молекула диазирина принадлежит к точечной группе C_{2v}. Кроме того, должен быть добавлен единичный элемент симметрии E. По теории групп из характеров матриц перехода, относящихся к выбранным атомным функциям, и из характеров так называемого неприводимого представления получают число молекулярных функций, принадлежащих к определенному классу симметрии. Кроме того, теория групп определяет, каким образом линейные комбинации, соответствующие симметрии молекулы, могут быть образованы из атомных функций.

Получают четыре молекулярные орбитали с симметрией $A_1(\Psi_{S_1}, \Psi_{D_1}, \Psi_{D_2}, \Psi_{D_3})$, одну с симметрией A_2 (Ψ_{p_2}), одну с симметрией B_2 (Ψ_{p_1}) и четыре — с симметрией B_1 $(\Psi_{S_2}, \Psi_{D_4}, \Psi_{D_5}, \Psi_{D_6})$. Обе Ψ_S-орбитали образуются сложением или вычитанием двух атомных орбиталей $2s$ атомов азота.

Шесть Ψ_D-орбиталей получены из атомных орбиталей p и представляют «состояния трехчленного цикла». Две считаются связывающими, три — разрыхляющими. Для Ψ_{D_4} нельзя предложить соответствующую классификацию без количественного расчета. По расчетам Гофмана, это состояние рассматривается как «несвязывающее». Ψ_{p_1} и Ψ_{p_2} характеризуют поведение связывающего и соответственно антисвязывающего π-состояния N=N-двойной связи.

При разумном распределении 12 электронов по 10 молекулярным состояниям получают основное состояние трехчленного цикла $(\Psi_{S_1})^2\ (\Psi_{S_2})^2\ (\Psi_{D_1})^2\ (\Psi_{D_2})^2\ (\Psi_{D_3})^2\ (\Psi_{p_1})^2$.

При этом пренебрегают взаимодействием отдельных состояний одинаковой симметрии между собой (последовательность функций не должна быть мерой их энергии). Из симметрии и заселенности отдельных молекулярных орбиталей получается для основного состояния симметрия A_1. Из этого основного состояния электроны могут быть переведены в три возбужденных состояния трехчленного цикла, как у циклопропана, или в π^*-состояние Ψ_{p_2}. Такое состояние обладает симметрией типа A_2. Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ означал бы возбуждение электрона из состояния Ψ_{p_1} в состояние Ψ_{p_2}, и возбужденное состояние имело бы конфигурацию $(\Psi_{S_1})^2\ (\Psi_{S_2})^2\ (\Psi_{D_1})^2\ (\Psi_{D_2})^2\ (\Psi_{D_4})^2\ (\Psi_{p_1})^1(\Psi_{p_2})^1$.

Таблица 4

Электронные переходы в трехчленном цикле диазиринов[a]

Исходное состояние	Конечное состояние	Переход	Симметрия	Примечание
Ψ_{p_1}	Ψ_{p_2}	$\pi \rightarrow \pi^*$	$A_1 \rightarrow B_1$	Разрешенный
Ψ_{S_1}	Ψ_{p_2}	$n \rightarrow \pi^*$	$A_1 \rightarrow A_2$	Запрещенный
Ψ_{S_2}	Ψ_{p_2}	$n \rightarrow \pi^*$	$A_1 \rightarrow B_2$	Разрешенный
Ψ_{D_4}	Ψ_{p_2}	$\sigma \rightarrow \pi^*$	$A_1 \rightarrow B_2$	»
Ψ_{D_4}	Ψ_{D_3}	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$A_1 \rightarrow A_1$	»

[a] Для данных, приведенных в этой таблице, предполагают применимость приближения Борна — Оппенгеймера.

Эта конфигурация принадлежит типу симметрии B_1. Итак, переход $\pi \rightarrow \pi^*$ соответствует по симметрии переходу $A_1 \rightarrow B_1$. Аналогично можно провести рассмотрение симметрии для других переходов. В табл. 4 сопоставлены некоторые переходы.

Согласно этим расчетам, для диазирина разрешены переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \pi^*$, а также один из двух $n \rightarrow \pi^*$-переходов. Разрешенный $n \rightarrow \pi^*$-переход происходит из состояния более слабо связанной неподеленной электронной пары. Поэтому для объяснения поглощения в УФ-спектре одним из этих трех переходов необходимо привлечь еще и другие критерии. Меррит и Фрей высказали в общем одинаковое мнение, что обсуждаемое поглощение обусловлено $n \rightarrow \pi^*$-переходом. Экспериментально установлено, что большинство наиболее длинноволновых поглощений вызвано такими переходами. Кроме того, интенсивность поглощения соответствует той интенсивности, которую следует ожидать для $n \rightarrow \pi^*$-переходов.

Сидман [36], Каша [37] и Платт [38] показали, что имеется ряд способов экспериментально различить переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$. Экспериментальные возможности для установления различия между этими двумя видами переходов и переходом $\sigma \rightarrow \pi^*$ до сих пор неизвестны.

Согласно проведенному Гофманом расчету собственных значений, состояние трехчленного цикла, обозначенное здесь Ψ_{D_1}, из всех занятых состояний является энергетически самым высоким. Самым низким незанятым состоянием является π^*-состояние N=N-двойной связи. В соответствии с величинами энергий по Гофману наиболее длинноволновое поглощение лежит около 6000 Å и обозначается как $\sigma \rightarrow \pi^*$-переход. Он, правда, не указывает вероятностей перехода, но согласно определенным им волновым функциям они должны быть (вследствие малой *s*-доли атома N в этой молекулярной орбитали) еще меньше, чем вероятности обычных разрешенных $n \rightarrow \pi^*$-переходов в азосоединениях. Следующим разрешенным переходом по Гофману является $\pi \rightarrow \pi^*$-переход, который должен был бы проявляться при 3500 Å. Далее, переход с наиболее высокого занятого состояния трехчленного цикла Ψ_{D_1} на первое незанятое состояние трехчленного цикла Ψ_{D_3} ($\sigma \rightarrow \sigma^*$-переход) должен был бы вызвать поглощение при 1800 Å.

У диазирина наблюдается поглощение при 3200 Å и поглощение с максимумом ниже 1900Å. Принимая во внимание, что поглощение при 6000 Å очень слабое и поэтому до сих пор не может быть измерено, вычисленные и измеренные поглощения превосходно согласуются с разницами в энергиях, получающимися из рассчитанных Гофманом собственных значений. Они могли бы подтвердить объяснение, согласно которому поглощения при 3200 и ниже 2000 Å являются $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом и соответственно переходом трехчленного цикла. Однако Гофман не согласен с такой точкой зрения. Поскольку поглощение при 6000 Å отсутствует, он считает, что поглощение при 3200 Å обусловлено $\sigma \rightarrow \pi^*$-переходом, а поглощение ниже 2000 Å — $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом. При такой ненадежности собственных значений была бы ненадежна и данная Гофманом энергетическая последовательность состояний, а также был бы спорным и его вывод, что $\sigma \rightarrow \pi^*$-переход является наиболее длинноволновым. Так как собственные значения могут быть вычислены со значительно большей точностью, чем собственные функции, то последние должны были бы быть еще менее точными. Поэтому Гофман свои дальнейшие рассуждения не должен был бы основывать на рассчитанных им формах волновых функций. Однако при дальнейшем качественном обсуждении он в противоположность обычному представлению принимает, что неподеленные электронные пары азота находятся на p-орбиталях. Как уже упоминалось выше, доля p-орбитали атома азота в Ψ_{D_4}-состоянии равна приблизительно $^1/_3$. Вследствие этого Гофман полагает, что его мнение согласуется с мнением Меррита, который объясняет поглощение как $n \rightarrow \pi^*$-переход. С другой стороны, Гофман указывает на значительную делокализацию находящихся в этом состоянии электронов. При обсуждении $\sigma \rightarrow \pi^*$-перехода он говорит о переходе электронов с трехцентровой орбитали (σ) на двухцентровую орбиталь (π^*), в то время как для неподеленных электронных пар атомов характерна сильная локализация. Сходными являются только несвязывающий характер n-состояний атомов азота и несвязывающий характер Ψ_{D_4}-состояния, так что в переносном смысле можно было бы говорить об n-состоянии трехчленного цикла. (Но это не имеет отношения к состоянию атома азота.) При таком толковании впер-

вые высказанная Гофманом точка зрения о возможности $\sigma \rightarrow \pi^*$-перехода потеряла актуальность. Однако эту возможность следует принимать во внимание при последующих измерениях и расчетах диазиринов.

Прежде всего можно попытаться различить возможные $\pi \rightarrow \pi^*$- и $n \rightarrow \pi^*$-переходы. Лау представлены и подробно обсуждены результаты большого числа измерений, которые дают возможность установить различия между переходами. Эти рассуждения целесообразно рассмотреть несколько подробнее.

1. Положение в спектре и интенсивность поглощения дают определенные отправные точки для суждения о характере перехода. У соответствующих молекул с неподеленными электронными парами в большинстве случаев наблюдается слабое поглощение, отнесенное к $n \rightarrow \pi^*$-переходу, и более интенсивное коротковолновое поглощение. Последнее вызвано $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом.

У диазиринов имеется интенсивное коротковолновое поглощение ниже 1900 Å и более слабое поглощение в области 3200—3600 Å. Первое лежит в спектральной области, в которой также сильно поглощает циклопропан, и оно может быть, по-видимому, рассмотрено как соответствующий переход в возбужденное состояние трехчленного цикла. (Это предположение находится в противоречии с предположением Гофмана.) Однако $\pi \rightarrow \pi^*$-переход по данным для азометана и диазометана следует ожидать при больших длинах волн, чем 2000 Å (2400 и 2600 Å соответственно). Отнесение единственного и наиболее интенсивного поглощения при длине волны выше 2000 Å является спорным. Так как поглощение, обусловленное разрешенным $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом, должно быть значительно интенсивнее, чем поглощение, обусловленное разрешенным $n \rightarrow \pi^*$-переходом, то отсутствие интенсивного поглощения указывает на то, что речь идет не о $n \rightarrow \pi^*$-переходе, хотя интенсивность поглощения скорее соответствует интенсивности разрешенного $n \rightarrow \pi^*$-перехода (значения ε для всех опубликованных соединений лежат около 10^2). С другой стороны, вполне можно предположить, что «банановые» связи уменьшают область перекрывания π^*- и π-орбиталей, а это может привести к меньшим вероятностям перехода (Гофман при расчетах пренебрег соответствующими обменными членами).

2. Весьма существенный критерий для установления различия между обоими видами переходов — изменения в спектрах при изменении растворителя. Если снимают спектры соединений, характеризующихся $\pi \rightarrow \pi^*$-переходами, в растворителях с возрастающим дипольным моментом, то почти всегда наблюдают батохромные сдвиги поглощения. Для $n \rightarrow \pi^*$-переходов до сих пор известны исключительно гипсохромные сдвиги (Мак-Коннел [39]). Согласно этому, батохромный сдвиг может быть объяснен только $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом.

В то время как Меррит не наблюдал никакого гипсохромного сдвига, Лау обнаружил батохромный сдвиг для 3,3-пентаметилендиазирина и 3,3-диметилдиазирина в ряду следующих растворителей: пентан, хлороформ, метиловый спирт, вода [40]. Для первого соединения общий сдвиг составляет 500 ± 150 *см*$^{-1}$, для второго — 400 ± 150 *см*$^{-1}$. Этот слабый батохромный сдвиг находится в соответствии с данными Халверсона и Хирта [41] для $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода *пиразина*. *При* $n \rightarrow \pi^*$*-переходе в то же время наблюдается значительно больший гипсохромный сдвиг.*

Для обсуждаемого здесь поглощения эти результаты могут быть объяснены только $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом. Аргумент Фрея [33] и Гофмана [34] о том, что этот критерий неприменим вследствие особого состояния связей диазирина, должен быть подтвержден дополнительно. Объяснение этих сдвигов Мак-Коннелом не предполагает какого-либо определенного типа связей, оно основывается исключительно на том, что при $n \rightarrow \pi^*$-переходах происходят большие сдвиги зарядов, чем при $\pi \rightarrow \pi^*$-переходах. Вероятно, это происходит и в данном случае.

3. На основании положения моментов перехода, при разрешенных синглет-синглетных переходах, можно также различить оба вида переходов. Если расположить главные моменты инерции обычным образом $I_A < I_B < I_C$, то и I_A у диазирина соответствует моменту инерции, параллельному оси z; I_B соответствует моменту инерции, параллельному оси x, I_C — параллельному оси y. Вращательная структура и соответственно кривая интенсивности зависят от направления момента перехода и от соотношения отдельных главных моментов инерции между собой, поэтому различают A-, B- и C-типы полос. Если принять, что молекулярные константы возбужденного состояния незначительно отличаются от констант основного состояния, то следует ожидать сходства контуров одних и тех же типов полос в электронных и инфракрасных спектрах, а также в спектрах комбинационного рассеяния.

Точный анализ вращательной структуры полос позволил бы сделать окончательные выводы о направлении обсуждаемого момента перехода. Меррит предпринял безуспешную попытку разрешить вращательную структуру резких полос. На основании их контура он считает, что имеются полосы параллельного типа (полосы A). Так как в этом случае соответствующий момент перехода должен был бы лежать в направлении оси z, этот результат противоречил бы предположению, что обсуждаемое поглощение вызвано $n \rightarrow \pi^*$-переходом. В этом случае соответствующий момент перехода должен быть расположен перпендикулярно плоскости кольца и параллельно оси y. Внутри наиболее резкой колебательной полосы в спектре диазирина можно различить два максимума интенсивности (это также отчетливо видно в спектре, опубликованном Мерритом [31]). Такой контур, как и следовало ожидать, появляется в ИК-спектре как полоса типа B (одна из двух перпендикулярных полос молекул). Если допустить, что вращательные константы возбужденного состояния не слишком отличаются от констант основного состояния, то можно считать, что момент перехода этих полос лежит в направлении оси x. Это возможно лишь для перехода

$A_1 \to B_1$, в данном случае для перехода $\pi \to \pi^*$, и невозможно для $n \to \pi^*$- или $\sigma \to \pi^*$-переходов*).

4. Изучение влияния подходящих заместителей на основное соединение также позволяет сделать выводы о виде перехода. В настоящее время известен ряд замещенных диазиринов. При всех замещениях, за исключением дейтерирования, наблюдаются батохромные сдвиги [28, 30, 32, 43]. Отмеченный Мерритом слабый гипсохромный сдвиг при дейтерировании можно объяснить не изменениями в электронных состояниях, а различием в разностях между нулевыми энергиями возбужденных и основных состояний для диазирина и дейтерированного диазирина.

Влияние заместителей на первый член ряда может быть описано с помощью индуктивного (*I*) эффекта или мезомерного (*M*) эффекта (эффект сопряжения). Эти эффекты (согласно Штаабу [42]) могут быть положительными и отрицательными в зависимости от того, отдает или принимает заместитель электроны.

Пока известны лишь диазирины с различными алкильными заместителями. Эти заместители в принципе могут проявлять *M*-эффект посредством гиперконъюгации и индуктивный эффект вследствие того, что их электроотрицательность отлична от электроотрицательности атома С трехчленного цикла. По Штаабу $+I$-эффект увеличивается с возрастанием поляризуемости у алкильных групп, т. е. он увеличивается в следующем ряду:

$$CH_3 < CH_2{-}CH_3 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3.$$

В то же время возможность проявления гиперконъюгации должна быть наибольшей у CH_3-группы, поэтому *M*-эффект должен проявляться наиболее сильно у первого члена приведенного выше ряда.

При $\pi \to \pi^*$-переходах и $+I$-эффект и $+M$-эффект обусловливают батохромный сдвиг. В противоположность этому при $n \to \pi^*$-переходах $+I$-эффект вызывает гипсохромный сдвиг; причем внутри этого ряда после первоначально гипсохромного сдвига часто наблюдается снова слабое батохромное смещение (прежде всего для спектров, снятых в растворителях). $+M$-Эффект также вызывает для $n \to \pi^*$-переходов батохромный сдвиг. Он, однако, слабее, чем соответствующий сдвиг $\pi \to \pi^*$-перехода. В табл. 5 приведены волновые числа различных замещенных диазиринов и их разность с волновыми числами полос незамещенного диазирина. Положение в спектре обсуждаемой полосы для соединений II, III и IV дает исходную информацию для выяснения того, вызван ли батохромный сдвиг $+I$- или $+M$-эффектом. Эти данные позволяют различить переходы $n \to \pi^*$ и $\pi \to \pi^*$. Если бы $+M$-эффект вносил существенный вклад в батохромный сдвиг, то из этих трех соединений (II, III и IV) соединение II должно было бы поглощать в наиболее длинноволновой области и соединения III и IV имели бы меньший гиперконъюгационный эффект. Их поглощение по сравнению с поглощением соединения II должно было бы характеризоваться некоторым

*) В последней работе Робертсона и Меррита эти полосы также обозначены как полосы типа *B* [31a].

Таблица 5

Волновые числа длинноволновых переходов диазиринов и батохромное смещение $\Delta\nu$ по отношению к первому члену ряда

R_1, R_2 — заместители при атоме C цикла C(N=N)

Диазиридин	R_1	R_2	ν, $см^{-1}$	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	Литература
I	H	H	30989[а]	—	22, 31
II	CH_3	H	29225[а]	1764	32
III	$(CH_3)_2CH$	H	29053[а]	1936	32
			29159[а]	1830	
IV	$(CH_3)_3C$	H	29095[а]	1894	32
V	Тетраметилен		27963[а]	3026	32
VI	CH_3	CH_3	27933[а]	3056	32
VII	Пентаметилен		27681[а]	3308	32
VIII	F	F	28375[а]	2614	30
IX	F_2N	F	30650[а]	340	43
X	F_2N	Cl	30200[а]	790	43
XI	N≡C	F	29600[а]	1390	43
XII	Cl	F	28500[а]	2490	43
XIII	CH_3O	F	28000[а]	2990	43
XIV	CH_3	Cl	28250[б]	2740	28
XV	CH_3	Br	28150[б]	2840	28
XVI	CH_3	CH_3COO	28650[б]	2340	28
XVII	$(CH_3)_3C$	Cl	27900[б]	3090	28
XVIII	Циклопропил	Cl	28000[б]	2990	28
XIX	C_6H_5	Cl	25800[б]	5190	28
XX	C_6H_5	Br	25800[б]	5190	28
XXI	*n*-CH_3O—C_6H_4	Cl	24700[б]	6290	28
XXII	CH_3O	Cl	27400[б]	3590	28

[а] Спектр соединения в газовом состоянии.
[б] Спектр раствора в метаноле.

гипсохромным сдвигом. Ряд соединений по изменению частоты поглощения, однако, в точности соответствует ряду этих соединений по изменению поляризуемости, которая определяет величину $+I$-эффекта. Следовательно, именно этот эффект играет решающую роль для наблюдаемого спектрального сдвига. Так как в этом случае $n \to \pi^*$-переход обычно вызывает гипсохромный сдвиг, то наблюдаемый батохромный сдвиг указывает на то, что обсуждаемое поглощение вызвано не таким переходом. Однако сделать выбор между $\pi \to \pi^*$- и $\sigma \to \pi^*$-переходами также невозможно, потому что, согласно расчетам Гофмана, оба они должны были бы характеризоваться батохромными сдвигами.

Спектры галогензамещенных диазиринов [28, 43] с этой точки зрения еще не обсуждались, поэтому более точное объяснение наблюдаемого влияния заместителей еще не может быть дано.

5. Согласно данным Каша, влияние кислых растворителей на положение полос, обусловленных $n \to \pi^*$- и $\pi \to \pi^*$-переходами, наиболее различно. При присоединении протона к несвязывающему электрону в n-состоянии гетероатома сильно возрастает энергия связи этого электрона. Другие состояния молекулы при этом изменяются мало. Поэтому наблюдаются сильный гипсохромный сдвиг для полосы, обусловленной $n \to \pi^*$-переходом, и лишь несущественное изменение спектрального положения $\pi \to \pi^*$-поглощения. Поскольку диазирины при протонировании распадаются [44], применить этот критерий невозможно.

На основании изложенных данных можно сделать вывод, что поглощение при 3200 Å обусловлено в основном обычным $\pi \to \pi^*$-переходом. Возможность объяснения этого поглощения $\sigma \to \pi^*$-переходом должна была бы быть исследована подробнее. Маловероятно, что это поглощение можно объяснить нормальным $n \to \pi^*$-переходом N=N-хромофора.

6. КОЛЕБАНИЯ ДИАЗИРИНОВ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

Для основного состояния диазирина Эттингер [45] выполнил полный анализ колебательного спектра, который в основном согласуется с неопубликованным объяснением Пфейффера и Лау. В табл. 6 представлено отнесение колебаний. Результаты были получены на основании данных ИК-спектров дейтерированного и дважды дейтерированного диазирина.

Поглощение, характерное для двойной N=N-связи при 1580 $см^{-1}$, проявляется и у диазиринов, несмотря на известное искажение по ферми-резонансу с колебанием $2\nu_7$. Этого следовало ожидать, так как в спектре циклопропена

Таблица 6

Отнесение колебательных полос диазирина в основном состоянии

Колебание		Симметрия	Частота, $см^{-1}$
ν_1 (CH)	валентное	a_1	3020
ν_2 (NN)	валентное	a_1	1626
ν_3 (CH_2)	деформационное	a_1	1458
ν_4 (CN)	валентное	a_1	991
ν_5 (CH_2)	крутильное	a_2	970?
ν_6 (CH_2)	веерное	b_1	967
ν_7 (CN)	валентное	b_1	807
ν_8 (CH)	валентное	b_2	3131
ν_9 (CH_2)	маятниковое	b_2	1125

положение C=C-колебания почти не изменено наличием трехчленного цикла. Силовая константа для N=N-валентного колебания f_{NN} в диазирине несколько меньше, чем обычно в азосоединениях. Влияние сильно напряженного трехчленного цикла проявляется в очень высоком значении константы взаимодействия N=N- и C–N-валентных колебаний (другие константы взаимодействия значительно меньше).

Таблица 7

Отнесение колебательных полос дифтордиазирина в основном состоянии

Колебание	Частота, $см^{-1}$	
	ИК-спектр	спектр комбинационного рассеяния
ν_1	1563	1560
ν_2	1282	1280
ν_3	805	804
ν_4	502	500
ν_5	451	451
ν_6	1248	1234
ν_7	481	484
ν_8	1091	1088
ν_9	544	545

Для дифтордиазирина полное объяснение ИК-спектра и спектра комбинационного рассеяния было дано Бьерком с сотр. [48]. Их результаты приведены в табл. 7.

Для основного состояния частоты поглощения были также рассчитаны, но не на основе полного анализа колебательного спектра, как это было сделано Эттингером, а с помощью силовых констант аналогичных молекул. Поэтому рассчитанные и измеренные частоты значительно отличаются.

Таблица 8

Положение частоты валентных колебаний N=N-связи некоторых диазиринов

$$R_1R_2C\langle N{=}N \rangle$$

R_1	R_2	Частота, $см^{-1}$	Литература
CH_3	Cl	1585	28
CH_3	Br	1570	28
CH_3	CH_3—COO	1575	28
$(CH_3)_3C$	Cl	1565	28
Циклопропил	Cl	1565	28
C_6H_5	Cl	1560	28
C_6H_5	Br	1555	28
n-CH_3O—C_6H_4	Cl	1560	28
CH_3O	Cl	1545	28
H_2C=CH	Cl	1560	28
CH_3O	F	1550	43
N≡C	F	1580	43
Cl	F	1540	43
F_2N	F	1580	43
F_2N	Cl	1600	43

Детальные исследования колебательных спектров других диазиринов пока не проведены. В табл. 8 представлены частоты N=N-валентных колебаний диазиринов, поскольку они получены с большей точностью.

Экспериментальное определение колебательных частот в возбужденном состоянии и отнесение их были выполнены Мерритом [31] для диазирина, Лау и Оме [47] — для диазирина и алкилзамещенных диазиринов и Симмонсом с сотр. [48] — для дифтордиазирина.

Хотя колебательная структура УФ-спектров, снятых в газовой фазе, для большинства диазиринов выражена очень отчетливо, но при ее объяснении возникают значительные трудности, причем выполнить все требования, которые необходимы для объяснения спектров из теоретических соображений, пока не удается. Исключение составляет спектр дифтордиазирина, при объяснении которого авторы не указывают, на каких предпосылках основывается их объяснение. К важнейшим требованиям относятся следующие: интенсивность отдельных колебательных полос должна соответствовать вероятностям переходов, которые определяются симметрией. Это относится к переходам на первый и последующий колебательные уровни возбужденного состояния, а также к комбинациям различных колебательных переходов. Наиболее интенсивные колебательные полосы, наблюдаемые в спектрах диазиринов, должны быть приписаны симметричным колебаниям кольца незамещенного диазирина и тем более колец замещенных диазиринов (соответственно локальному возбуждению в кольце). Волновые числа этих колебательных полос должны быть сравнимы для различных диазиринов. При отнесении полос следует учитывать, что положение колебательных полос возбужденного состояния должно незначительно отличаться от положения полос основного состояния.

В нулевом приближении в электронных спектрах оказываются интенсивными лишь симметричные колебания. Однако относительно интенсивные полосы в спектре диазиринов до сих пор приписывали антисимметричному колебанию. Все авторы объясняют это более или менее ясно колебательным взаимодействием с другим состоянием, которое по предположениям лежит вблизи этого возбужденного состояния.

Меррит и Лау установили следующие частоты колебаний для возбужденного состояния диазирина: 208, 797, 848, 1652 *см*$^{-1}$. Меррит дает еще одну колебательную частоту при 1472 *см*$^{-1}$. Лау и Оме вместо нее указывают две колебательные частоты: 1365 и 2840 *см*$^{-1}$. На основании рассмотрения симметрии эти авторы приходят к выводу, что частота при 208 *см*$^{-1}$ обусловлена крутильным колебанием ν_5 группы CH_2, а частота при 797 *см*$^{-1}$ должна быть приписана симметричному колебанию трехчленного цикла.

Принимая во внимание соответствие между величиной колебательных частот в основном и возбужденном состояниях, полученное из данного Эттингером [45] анализа колебательного спектра основного состояния диазирина и из предложенного Симмонсом объяснения спектра дифтордиазирина, следует еще раз проверить предпосылки для объяснения колебательной структуры УФ-спектра диазирина.

Таблица 9

Колебательные частоты основного ν'' и возбужденного ν' состояний дифтордиазирина [46]

Колебание	ν'', *см*$^{-1}$	ν', *см*$^{-1}$
ν_1	1564	1437
ν_2	1283	—
ν_3	775	643
ν_4	500	517
ν_5	—	451

В табл. 9 приведены колебательные частоты возбужденного (ν') и основного (ν'') состояний дифтордиазирина, полученные Симмонсом на основании изучения УФ-спектра.

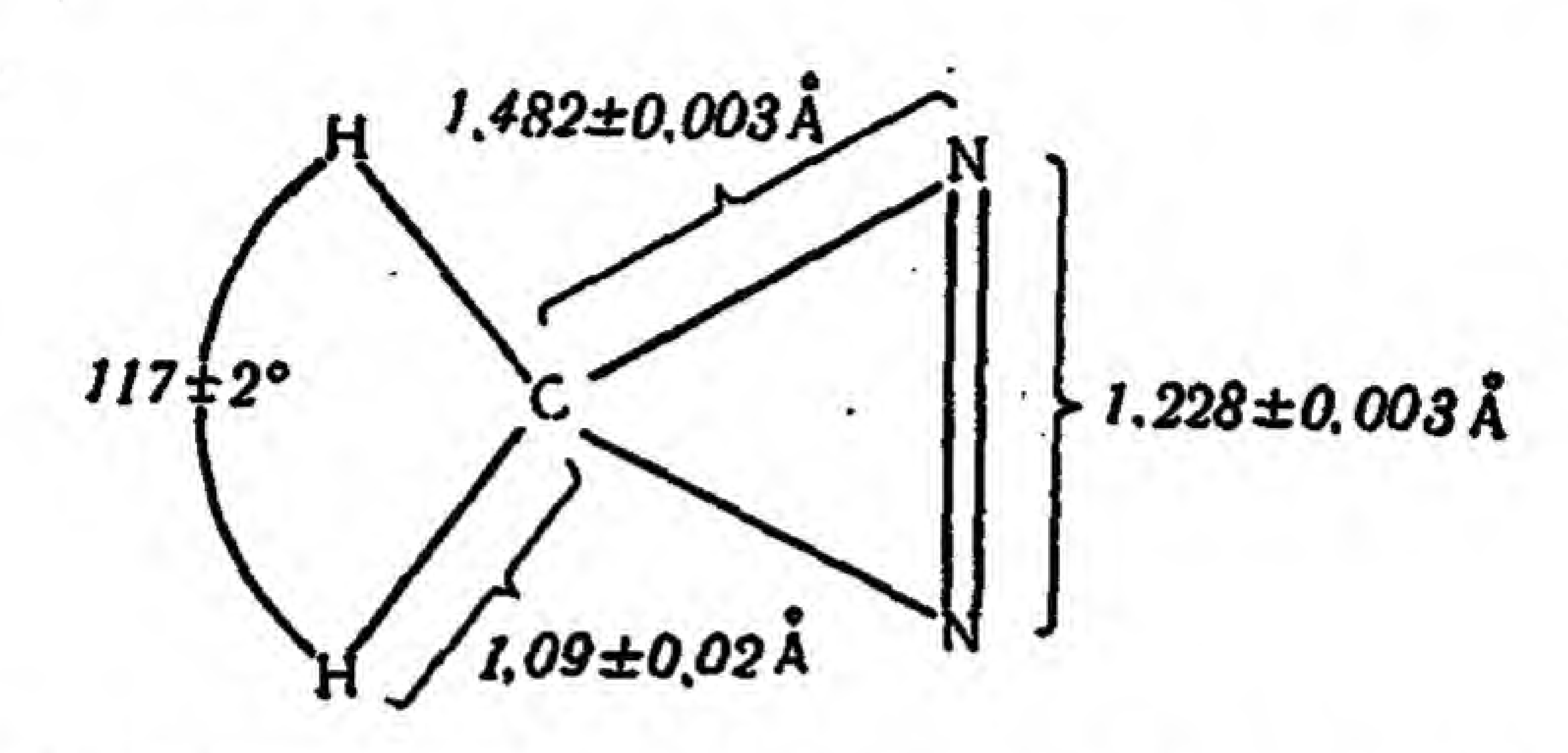
Для УФ-спектров большинства алкилзамещенных диазиринов установлены две области колебательных частот: 430—500 и 920—1020 *см*$^{-1}$ [47].

2. МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТР ДИАЗИРИНА

Трехчленная циклическая структура диазирина была доказана путем непосредственного изучения вращательного спектра. В области 7,8—41 *кгц* были сняты спектры диазирина, ^{13}C-диазирина и ^{15}N=^{14}N-диазирина, два последних — с природным изотопным обогащением. Переходы установлены с помощью эффекта Старка [49]. Сверхтонкая структура относительно легко была разрешена для ^{15}N=^{14}N-

диазирина, так как молекула его содержит лишь одно квадрупольное ядро.

На основании изучения спектров рассчитаны дипольный момент (1,59 ± 0,06 *дебай*), длины связей и углы связи группы H—C—H



У дифтордиазирина вследствие малого дипольного момента нельзя обнаружить вращательных полос [30].

3. ЯМР-СПЕКТРЫ ДИАЗИРИНОВ

Спектры ЯМР диазирина [7] в четыреххлористом углероде имеют синглет при τ = 9,60*) [50]. Для изопропилдиазирина (*26*) и *трет*-бутилдиазирина (*27*) соответствующие сигналы лежат при 9,37 и 9,40

7

26: R = Изопропил

27: R = *трет*-Бутил

Сигналы протонов при углеродном атоме цикла характеризуются относительно большим химическим сдвигом, что указывает на напряженный трехчленный цикл [22]. Например, соответствующий сигнал стеркулевой кислоты (производного циклопропена) имеет τ = 9,5 [51].

Более подробно были исследованы и обсуждены спектры ЯМР двух спироциклических диазиринов *28* и *29* [12].

---

*) Данное Грэхэмом [22] значение (241 *гц* по отношению к бензолу при 40 *Мгц*, что соответствует τ = 8,8) кажется, напротив, очень заниженным.

У обоих диазиринов имеется особенно большое различие между аксиальными и экваториальными протонами, находящимися рядом с диазириновой группой. В то время как у производных циклогексана экваториальные протоны, как правило, поглощают при более низкой напряженности поля, для соединений *28* и *29* наблюдается обратная картина: экваториальные протоны поглощают при более высокой напряженности у соединения *28* на 1,57 м. д., а у соединения *29* — на 1,4 м. д.

H τ = 7,75
S H τ = 9,32
N
N

28

N
N
H_3C H τ = 9,4
H τ = 8,0

29

Отнесение сигналов для соединения *29* было проведено с помощью частичного дейтерирования. Неполное дейтерирование 4-метилциклогексанона, примененного для синтеза соединения *29*, которое протекает преимущественно в аксиальное положение, привело к уменьшению сигнала в более слабом поле.

Тщательный анализ спектра соединения *29* с использованием двойного резонанса и исследование влияния на характер спектра температуры позволили определить конформационное равновесие двух креслообразных форм. Это определение, которое благодаря большой разнице сигналов для аксиальных и экваториальных протонов, более точно, чем известный метод определения конформационного поведения метильной группы в циклогексане, дает при 30° разницу свободных энергий двух креслообразных форм в 1,78 *ккал*, теплоту превращения 1,91 *ккал* и разницу в энтропии в 0,42 энтр. ед. Найденные значения хорошо согласуются с конформационным равновесием производных метилциклогексана, определенным другими путями.

Очень сильное дезэкранирование экваториальных протонов в соединениях *28* и *29* указывает на анизотропную диамагнитную восприимчивость, связанную с наличием диазиринового кольца. Дезэкранирование в сходном соедине-

нии *28* больше, чем в соединениях с насыщенным трехчленным циклом. Поэтому N=N-двойная связь, так же как и C=C-двойная связь, должна индуцировать деэкранирующее поле, перпендикулярное своей плоскости.

Аналогичный сдвиг в сторону более сильного поля ($\tau = 9{,}50$) наблюдается также у одного из метиленовых протонов *цис*-3, 5-диметилпиразолина *30* [52].

30 *31* *32*

Протоны, более удаленные от диазиринового кольца, также могут давать значительные смещения сигналов в область более сильных полей. Протоны экваториальной метильной группы в положении 2 или 4 диазиринов стероидного ряда (соединения *31* и *32*) поглощают при $\tau = 9{,}84$ и 9,92 [16], в то время как метильные группы в предельных углеводородах поглощают при $\tau = 9{,}1$.

Спектры ЯМР-^{19}F были изучены Митчем с сотр. [30, 53] для диазиринов, содержащих фтор при углеродном атоме цикла. Ф*-Значения приведены относительно CCl_3F как внутреннего стандарта.

17

X	Ф*
F:	+122,5
OCH_3:	+121,8
CN:	+157,8
NF_2:	+159,4

4. МАСС-СПЕКТР ДИАЗИРИНА

Масс-спектр диазирина был снят Грэхэмом [22]. Сравнительное исследование спектров диазирина и диазометана проведено Паулеттом и Эттингером [54]. Были определены потенциалы ионизации, соответствующие образованию ионов $CH_2N_2^{\oplus}$, $CHN_2^{\oplus}$ и $CH_2^{\oplus}$

Соединение	Потенциал ионизации, *эв*		
	$CH_2N_2^{\oplus}$	$CHN_2^{\oplus}$	$CH_2^{\oplus}$
Диазирин	10,18	14,2	11,0
Диазометан	9,03	14,8	12,3

Из потенциалов ионизации, характерных для образования общего для обоих этих соединений иона $CH_2^{\oplus}$, была определена для диазирина и диазометана разница в теплотах образования 1,3 *эв*; следовательно, диазирин на 30 *ккал/моль* энергетически богаче диазометана. Определение абсолютных значений теплот образования этих двух соединений проблематично, так как не известно, образуется ли ион $CH_2^{\oplus}$ в возбужденном состоянии. Если энергией возбуждения пренебречь [55, 56], то для диазирина получится энергия напряжения, равная 22 *ккал/моль*. В основу этого расчета приняты следующие энергии связей: для связи C—H энергия —98,5 *ккал/моль*, для C—N энергия —73 *ккал/моль* и для N=N энергия —100 *ккал/моль*.

Расчет теплот образования азотсодержащих ионов $CH_2N_2^{\oplus}$ и $CHN_2^{\oplus}$ указывает на то, что ионы $CHN_2^{\oplus}$ для диазирина и диазометана идентичны, однако ионы $CH_2N_2^{\oplus}$ для этих соединений неидентичны.

В масс-спектрах 3-хлор-3-метилдиазирина (*33*) и соответствующего бромзамещенного диазирина оказался особенно сильным пик при *m/e* = 55. Он приписан метилдиазиринеевому иону (*34*) [28].

33 *34*

Ряд масс-спектров фторсодержащих диазиринов был описан Митчем с сотр. [30, 53].

III. ФОТОЛИЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ДИАЗИРИНОВ

1. ФОТОЛИЗ

Диазирины были открыты в то время, когда интенсивно разрабатывалась химия карбенов. Структура диазиринов позволяет предположить их распад на карбены и азот. Сразу после получения диазиринов был исследован их термолиз и фотолиз. Между первыми публикациями по синтезу диазирина [17] и публикацией о фотолизе его [57] прошло лишь несколько месяцев.

Критерии возникновения карбенов, которые обсуждались в 60-х годах, оказались справедливыми и для разложения диазиринов. Предположение о разложении диазиринов через стадию карбенов выдержало испытание времени, несмотря на то что критическое отношение к механизму образования карбенов со временем проявлялось все больше.

$$R_2C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} \xrightarrow{-N_2} R_2C: \longrightarrow \text{Стабильные продукты} \qquad (14)$$

Фотолиз диазиринов очень тщательно исследовали Фрей и Стевенсон [58]. Значение их исследований выходит за рамки химии диазиринов и карбенов. По продуктам превращения фотохимически получаемых карбенов особенно хорошо можно проследить поведение молекул с избыточной колебательной энергией. Продукты изомеризации карбенов получают в реакции большую энергию, чем требуется для их дальнейшего разложения. Поэтому их стабилизация путем передачи энергии при столкновении с другой молекулой конкурирует со стабилизацией посредством вторичных реакций.

Уравнение (14) поэтому можно расширить [уравнение (15)]. Первичные продукты превращения карбенов большей частью обладают повышенной колебательной энергией. При высоких давлениях избыточная энергия быстро теряется при столкновении с другой молекулой (M)

$$\begin{matrix} R_2C\overset{N}{\underset{N}{\lessgtr}} & \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} & R_2C\overset{N^*}{\underset{N}{\lessgtr}} \end{matrix} \qquad (15)$$

$\xrightarrow{-N_2}$ Карбен → Первичные продукты с повышенной колебательной энергией → Вторичные продукты

Первичные продукты с повышенной колебательной энергией $\xrightarrow{M}$ Первичные продукты, стабильные (циклопропаны, олефины)

$\xrightarrow{-N_2}$ Первичные продукты, стабильные (циклопропаны, олефины)

Можно предположить, что уже при одном столкновении передается такое большое количество энергии, что дальнейшие превращения не происходят. В этом случае могут быть выделены первичные продукты превращения карбенов — циклопропаны и олефины.

При низких давлениях первичные продукты с повышенной колебательной энергией не теряют свою энергию столь быстро. При этом происходят перегруппировки и дальнейший распад. Распад продуктов реакции Дильса — Альдера, отщепление водорода, раскрытие циклопропановых колец и радикальный распад — важнейшие вторичные реакции.

Установлено, что в некоторых случаях при проведении исследования при очень низком давлении и экстраполяции результатов на нулевое давление лишь часть первичного продукта подвергается дальнейшему распаду. Поэтому должно существовать такое направление реакции, которое исключает образование первичного продукта с повышенной колебательной энергией. В уравнении (15) представлен и прямой путь от фотоактивированного диазирина к стабильному первичному продукту. Вероятно, в этом случае азот получает такую большую колебательную энергию, что энергия остатка молекулы меньше энергии, необходимой для вторичного превращения. Наконец, в уравнении (15) переход от диазирина к фотоактивированному диазирину представлен как обратимая реакция. Квантовый выход ниже 1 подтверждает такую возможность.

Все диазирины имеют полосу поглощения в области 300—370 *ммк*, поэтому при фотолизе используют всегда ртутные лампы среднего давления. Линии ртутного спектра

при 313, 334 и 336 *ммк* лежат в области поглощения диазиринов. Продукты анализировали методом газовой хроматографии.

Разложение практически не зависело от температуры; продукты, полученные при 65° и при комнатной температуре, и качественно и количественно совпадали. Течение реакции практически не зависело от степени превращения. Наконец, для всех реакций фотолитического разложения общим было то, что происходило почти количественное отщепление азота. В некоторых опытах были обнаружены лишь следы азотсодержащих побочных продуктов.

г. МЕТИЛДИАЗИРИН

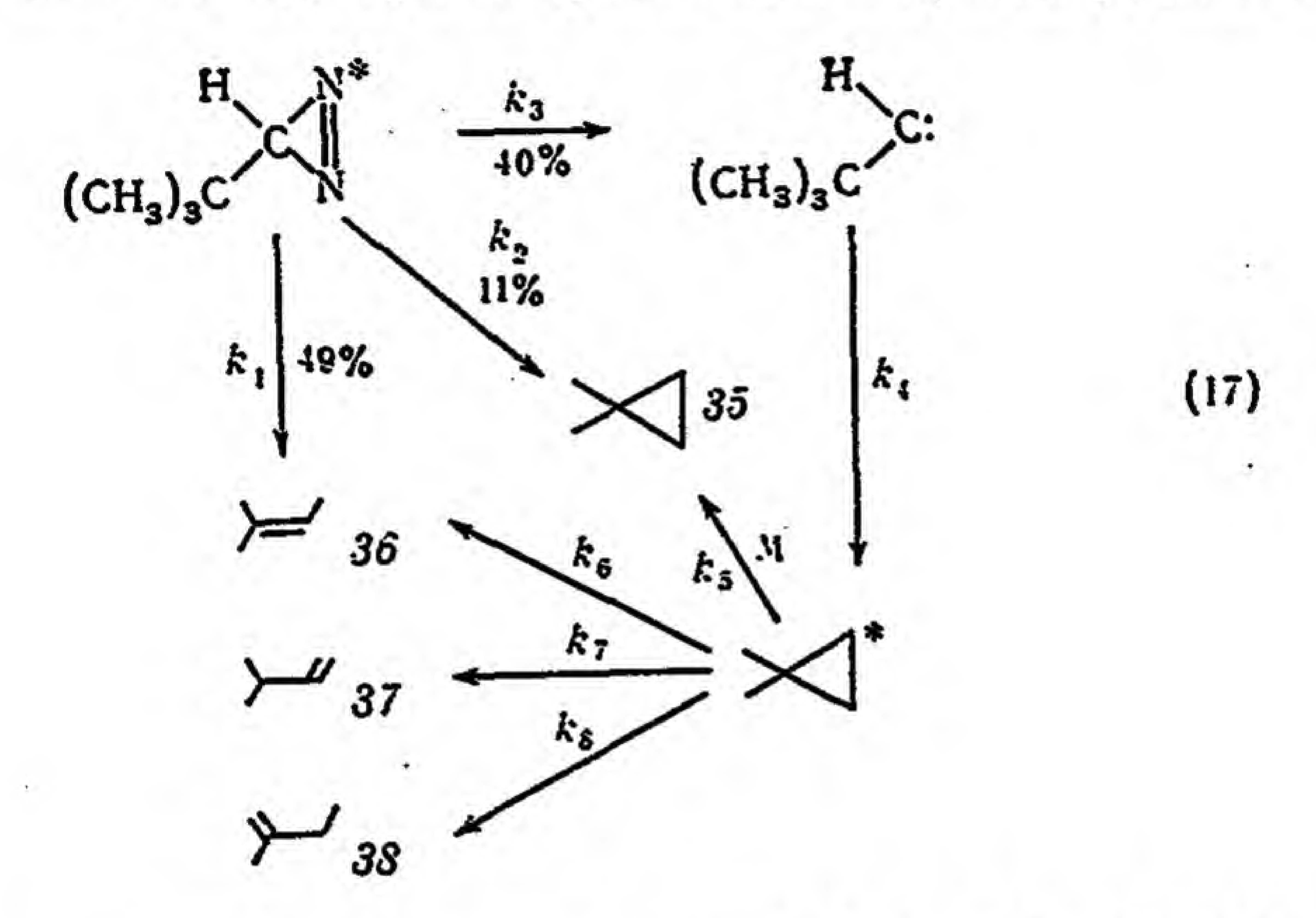
Особенно просто протекает фотолиз метилдиазирина [59], в результате которого образуются этилен, азот, ацетилен и водород. Механизм реакции, предложенный авторами

$$\underset{H_3C}{\overset{H}{}}\!>\!C\!<\!\underset{N}{\overset{N^*}{\|}} \xrightarrow{-N_2} \underset{H_3C}{\overset{H}{}}\!>\!C\!: \;\rightarrow\; H_2C=CH_2^* \xrightarrow{M} H_2C=CH_2;\quad H_2C=CH_2^* \rightarrow HC\equiv CH + H_2;\quad \text{(метилдиазирин)} \xrightarrow{-N_2} H_2C=CH_2 \qquad (16)$$

Фотоактивированный метилдиазирин распадается на азот и метилкарбен; последний перегруппировывается в этилен с повышенной колебательной энергией. Этот этилен может передать свою избыточную энергию при столкновении, при этом получается стабильный этилен или же он распадается на ацетилен и водород. Выход ацетилена составляет при давлении 200 *мм рт. ст.* приблизительно 11%, при 9,5 *мм рт. ст.*— 29%, при экстраполяции к нулевому давлению рассчитан выход, равный 60,2%. Следовательно, весь распадающийся диазирин первоначально переходит в этилен; 60% этилена обладает энергией, которая вызывает немедленное дальнейшее разложение, если энергия не передается другим молекулам. 40% этилена образуется в стабильной форме, по-видимому, непосредственно из фотоактивированного метилдиазирина.

б. *трет*-БУТИЛДИАЗИРИН

Фотолиз *трет*-бутилдиазирина при высоких давлениях дает примерно в равных количествах только 1,1-диметилциклопропан [*35*, уравнение (17)] [60] и 2-метилбутен-2 (*36*). Для достижения высоких давлений добавляется пропилен; радикальные процессы, в которых участвовал бы и пропилен, не происходят. В прямой реакции образуется до 11,3% диметилциклопропана (*35*); это — предельное значение выхода при экстраполяции к нулевому давлению.



(17)

Соотношение скоростей реакций k_1, k_2 и k_3, вычисленное по стационарному методу, составляет 49 : 11 : 40. Этот расчет дает, следовательно, для прямого образования диметилциклопропана выход 11%.

Диметилциклопропан с повышенной колебательной энергией превращается в изомерные метилбутены *36*, *37* и *38*, причем сумма констант скоростей реакций составляет $2{,}7 \cdot 10^8$. При высоких давлениях отношение k_8/k_7 приблизительно равно 1. Соотношения выходов двух последних метилбутенов *37* и *38* зависят от давления. При 0,5 *мм рт. ст.* получается 10% 2-метилбутена-3 (*37*) и 4% 2-метилбутена-1 (*38*). Зависимость соотношения выходов олефинов от давления указывает, что, возможно, прежде всего образуется возбужденный олефин, который изомеризуется в другие олефины [уравнения (17)].

Полная стабилизация диметилциклопропана с повышенной колебательной энергией при высоких давлениях ведет к образованию соединения *35* с общим выходом 51%.

в. ДИМЕТИЛДИАЗИРИН

Фотолиз диметилдиазирина [61] приводит к большому числу продуктов, однако, как и в реакциях, обсужденных ранее, первые стадии превращения легко объяснимы. Большое число конечных продуктов объясняется тем, что вторичным процессом является радикальное разложение, а образовавшиеся радикалы могут комбинироваться различным образом.

При давлениях выше 180 *мм рт. ст.* пропен и азот составляют более 99% конечного продукта. При добавлении азота образуется исключительно пропен. При давлениях ниже 60 *мм рт. ст.* за счет пропена синтезируются другие углеводороды. Предполагается отщепление азота с образованием диметилкарбена [уравнение (18)], который тотчас же превращается в пропен с повышенной колебательной энергией. Последующее разложение активированного пропена конкурирует с дезактивацией путем соударений.

$$(H_3C)_2C\begin{matrix} N^* \\ \| \\ N \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} (H_3C)_2C\!: \longrightarrow H_2C^*\!=\!CH\!-\!CH_3 \begin{cases} \rightarrow \text{Вторичный распад} \\ \xrightarrow{M} H_2C\!=\!CH\!-\!CH_3 \end{cases} \qquad (18)$$

Избыточная энергия пропена оценивается в 90 *ккал.* Вторичный распад, которому при низких давлениях подвергается до 90% пропена с повышенной колебательной энергией, протекает тремя параллельными путями: образуется атом H и аллильный радикал [уравнение (19а)], метильный и винильный радикалы [уравнение (19б)] или метан и ацетилен [уравнение (19в)].

Если, кроме того, предположить, что из атома H и пропена образуется изопропильный радикал, то имеются четыре радикала, комбинации которых или насыщение путем H-присоединения ведут к стабильным конечным продуктам: этилену, этану, пропану, бутену-1,2,3-диметилбутану, 4-метилпентену-1, изобутану и диаллилу. Наряду с ними образуется немного циклопропана.

$$H_2C^*\!=\!CH\!-\!CH_3 \rightarrow H_2C\!=\!CH\!-\!\dot{C}H_2 + H\cdot \quad (19а)$$

$$\rightarrow H_2C\!=\!\dot{C}H + \dot{C}H_3 \quad (19б)$$

$$\rightarrow HC \equiv CH + CH_4 \quad (19в)$$

г. МЕТИЛЭТИЛДИАЗИРИН

При фотолизе метилэтилдиазирина [62] при давлениях выше 50 *мм рт. ст.* состав продуктов реакции был таким же, как и при повышении давления до 2 *атм* (путем добавления азота), следовательно, были получены первичные продукты стабилизации метилэтилкарбена

$$(H_3C)(C_2H_5)C(N\!=\!N)^* \rightarrow (H_3C)(C_2H_5)C: \rightarrow \text{бутен-1 } 23{,}4\%;\ \textit{транс}\text{-бутен-2 } 38{,}6\%;\ \textit{цис}\text{-бутен-2 } 35{,}6\%;\ \text{метилциклопропан } 2{,}4\% \quad (20)$$

Процентное содержание отдельных продуктов значительно отличалось от результатов других реакций, при которых образуется метилэтилкарбен. Очевидно, избыточная колебательная энергия карбена, получаемого фотохимически, обусловливает другой ход реакции, так как однозначно образуются термодинамически менее стабильные продукты: *цис-* и *транс*-бутены-2 получаются практически в равных количествах, в то время как в других случаях преобладает термодинамически более стабильный *транс*-бутен. Образование значительных количеств бутена-1 и 2,4% метилциклопропана подтверждает сказанное.

При давлениях ниже 50 *мм рт. ст.* происходят вторичные превращения первичных продуктов с повышенной колебательной энергией. При 4 *мм рт. ст.* получают лишь 1% метилциклопропана, выход *транс*-бутена повышается до 42%, и появляются небольшие количества изобутилена.

д. ПЕНТАМЕТИЛЕНДИАЗИРИН

При фотолизе пентаметилендиазирина [69] при высоких давлениях получают преимущественно циклогексен и азот. Наряду с ними образуются небольшие количества бициклогексана *39* (2,5%) и метиленциклопентана (0,4%). Пос-

ледний образуется в невозбужденном состоянии, так как его выход не зависит от давления

39 (21)

Напротив, циклогексен и бициклогексан (*39*) частично возникают в возбужденной форме. При низких давлениях выход бициклогексана снижается, однако наблюдается образование небольшого количества метилциклопентена

(22)

Возбужденный циклогексен распадается при низком давлении на бутадиен и этилен

(23)

Выход бутадиена составляет при 10,2 *мм рт. ст.* 8,3%, при 0,17 *мм рт. ст.*— 41,1%, при экстраполяции к нулевому давлению получают приблизительно 48% бутадиена. Следовательно, 52% циклогексена, соответствующие нулевому давлению, не имели при своем возникновении необходимой для дальнейшего распада избыточной энергии.

Однако возбужденные молекулы циклогексена должны обладать значительной избыточной энергией, так как они почти не претерпевают распада с образованием циклогексадиена и водорода, который более благоприятен по энтальпии активации, но менее благоприятен по энтропии. Циклогексадиен образуется лишь в незначительных количествах.

е. ДИАЗИРИН

Фотолиз диазирина занимает особое положение, так как образующийся карбен в противоположность всем ранее обсуждавшимся карбенам не имеет возможности для внутримолекулярной стабилизации, поэтому получающийся по уравнению (24) карбен должен реагировать в отсутствие других реагентов с диазирином [уравнение (25)]. Фотолиз чистого диазирина в газовой фазе дает в качестве основных продуктов этилен и азот [57].

$$H_2C\langle\begin{smallmatrix}N\\ \|\\ N\end{smallmatrix} \xrightarrow{h\nu} H_2C: + N_2 \qquad (24)$$

$$H_2C: + H_2C\langle\begin{smallmatrix}N\\ \|\\ N\end{smallmatrix} \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + N_2 \qquad (25)$$

При фотолизе в присутствии соответствующих соединений наблюдаются обе характерные для простейшего карбена реакции [64] — взаимодействие с олефинами с образованием циклопропанов и внедрение по C—H-связям. В избытке *транс*-бутена при 500 *мм рт. ст.* получается *транс*-1,2-диметилциклопропан и два продукта внедрения — *транс*-пентен-2 и 2-метилбутен-2 [уравнение (26)]. Так как *цис*-1,2-диметилциклопропан наблюдали лишь в виде следов, следовательно, образование циклопропана протекает стереоспецифично; метилен образуется в синглетном состоянии.

$$\text{транс-бутен-2} \xrightarrow{H_2C:} \text{транс-1,2-диметилциклопропан} + \text{транс-пентен-2} + \text{2-метилбутен-2} \qquad (26)$$

При фотолизе в присутствии избытка пропана метилен атакует вторичные и первичные C—H-связи в соотношении 1,51 : 1, при избытке бутана — в соотношении 1,63 : 1. Соответствующие значения при фотолизе линейного диазометана составляют 1,13 и 1,20 [65]. Следовательно, метилен, образующийся при фотолизе диазирина, более селективен, чем метилен, получающийся из диазометана. Он соответствует по селективности метилену, который получается при

фотолитическом разложении кетена. Последний атакует вторичные и первичные атомы H пропана в соотношении 1,47 : 1.

Как ни странно, метилен, получаемый из диазирина, несмотря на высокую селективность, не беднее энергией, чем метилен из диазометана. Эти энергии можно сравнить, проводя реакцию метилена, полученного из различных источников, с циклобутаном. При этом образуется возбужденный метилциклобутан, распад которого до пропена конкурирует с дезактивацией при соударениях. Оказалось, что метилен из диазирина и метилен из диазометана дают возбужденный метилциклобутан со сравнимой продолжительностью жизни, а метилен из кетена дает возбужденный метилциклобутан с большей продолжительностью жизни. Поэтому считают, что метилен из диазирина имеет такую же трансляционную энергию, что и метилен из кетена, но обладает более высокой колебательной энергией.

2. ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАЗИРИНОВ В ЛИНЕЙНЫЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Мор и Пиментел [66] облучили диазирин в матрице из твердого азота при 20° K и установили методом ИК-спектроскопии, что диазирин исчезает и вместо него образуется диазометан. При облучении в матрице из аргона также был получен из диазирина диазометан. Опыты с использованием меченого азота должны были показать, по каким из двух возможных путей протекает реакция: происходит ли разрыв связи трехчленного цикла или отщепление и новое присоединение азота

$$H_2C\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} \longrightarrow H_2C=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N} \qquad (27)$$

$$H_2C\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} \xrightarrow{-N_2} H_2C: \xrightarrow{+N_2} H_2C=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N} \qquad (28)$$

Поскольку диазометан при облучении в матрице из азота также обменивает свой азот на азот матрицы, то было проведено кинетическое изучение обмена диазиридина с ^{15}N—^{15}N. Оказалось, что образование диазометана из диазиридина происходит путем отщепления и нового присоединения азота по уравнению (28).

Ранее Амрих и Белл [67] показали, что при фотолизе диазирина в газовой фазе частично происходит образование диазометана. Смеси диазирина (5—30 *мм рт. ст.*) и азота (0—600 *мм рт. ст.*) облучали светом с длиной волны 3200 Å. За ходом реакции следили с помощью УФ-спектроскопии и газовой хроматографии конечного продукта. Диазирин превращался с квантовым выходом от 1,5 до 2,5. Почти десятая часть этого квантового выхода соответствует образованию линейного диазометана, наличие которого доказано характерным сильным поглощением при 2135, 2175 и 2295 Å.

Это было объяснено тем, что фотоактивированный диазирин может либо распадаться на метилен и азот, либо превращаться в возбужденный диазометан

$$H_2C\langle{N^* \atop \| \atop N} \longrightarrow H_2C=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}{}^* \xrightarrow{M} H_2C=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N} \qquad (29)$$

$$\searrow H_2C: + N_2 \quad \swarrow$$

Последний может потерять свою избыточную энергию при столкновениях или в свою очередь распасться на метилен и азот. Возможность образования диазометана из метилена и азота не принималась во внимание.

Образование конечных стабильных продуктов — метана, этана, этилена и пропилена — объясняется взаимодействием метилена с диазирином с образованием метилдиазирина, который может распадаться на этилен и азот или давать метильный радикал

$$H_2C: + H_2C\langle{N \atop \| \atop N} \quad \begin{matrix} H \\ H_3C \end{matrix}\rangle C\langle{N^* \atop \| \atop N} = \begin{cases} \longrightarrow H_2C=CH_2 + N_2 \\ \longrightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{C}\langle{N \atop \| \atop N} \end{cases} \qquad (30)$$

При фотолизе пентаметилендиазирина в жидкой фазе также наблюдалась изомеризация в линейное диазосоединение (*40*) [57, 68]. Наряду с углеводородами, возникающими и при фотолизе в газовой фазе, был получен с выходом 15—20% азин циклогексанона (*41*); при быстром

проведении реакции удалось методом ИК-спектроскопии доказать образование линейного диазоциклогексана (*40*) [уравнение (31)]. В условиях эксперимента продолжительность жизни промежуточного соединения *40* составляла несколько минут.

$h\nu$ (31)

40 *41*

3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЗИРИНОВ

Термический распад на олефин и азот — одно из первых свойств, которое было изучено у диазиринов, недавно открытого класса соединений [8]. Пентаметилендиазирин (*42*) распадается примерно при 160° с образованием только циклогексена и азота

$+ N_2$ (32)

42

Первичный распад до карбенов с самого начала исследований служил рабочей гипотезой и вскоре был подтвержден. Фрей и Стивенс [62] показали, что разложение метилэтилдиазирина (*43*) в газовой фазе при 160° приводит качественно и количественно к тем же продуктам [уравнение (33)], что и карбеноидное разложение 2-диазобутана (*44*), получаемого in situ в апротонных растворителях [уравнение (34)]

43 → 3,6% 66,5% 29,5% 0,4% (33)

44 → 5% 67% 28% 0,5% (34)

Другим примером является образование норкарана (*45*) и циклогептена в соотношении 18 : 82 при термическом разложении гексаметилендиазирина (*46*) [69] и термолизе получаемого in situ гексаметилендиазометана (*47*) [70]

45 18%. *46* + 82% *47* (35)

В то время как характер разложения линейных диазосоединений сильно зависит от растворителя, и уже в спиртах тип реакции меняется от карбенового к ионному [71], разложение диазиринов не зависит от растворителя [69]. Разложение изопропилдиазирина (*26*) в нитробензоле, сквалане или бензиловом спирте дает олефин и производное циклопропана в одинаковом количественном соотношении [69, 19]. То же относится к разложению *трет*-бутилдиазирина (*27*)

изо-C_3H_7 *26* 49% 51% (36)

трет-C_4H_9 *27* *36* 8% *35* 92% (37)

Фрей и Стивенс [60] установили, что разложение *трет*-бутилдиазирина (*27*) в газовой фазе — гомогенный распад первого порядка. Соотношение количеств 1,1-диметилциклопропана (*35*) и 2-метилбутена-2 (*36*) составляло 92 : 8 и с точностью до 1% соответствовало результатам, полученным Фридманом и Шехтером [71] при разложении линейного *трет*-бутилдиазометана.

Недавно проведенное сравнительное исследование ряда диазиринов позволило точно установить, что термолиз диазиринов почти всегда качественно и количественно дает тот же результат, что и термолиз натриевых солей тозилгидразонов [72], примененных Фридманом и Шехтером [70, 71] в качестве исходных веществ для синтеза линейных диазосоединений. Напротив, результат фотолиза диазиринов всегда значительно отличается от результата термического разложения. Наряду с некоторыми уже ранее исследованными диазиринами изучались диэтилдиазирин, метилизопропилдиазирин, *н*-бутилдиазирин и метил-*трет*-бутилдиазирин. Отклонения наблюдались лишь для натриевой соли тозилгидразона изомасляного альдегида, возможно, в этом случае термолиз протекает как полярный процесс. Детальное кинетическое исследование было проведено для диметилдиазирина [73]. При температурах от 124 до 174° разложение протекало строго по реакции первого порядка; скорость реакции не зависела от увеличения поверхности, и в качестве единственных продуктов образовывались пропен и азот. Скорость реакции при давлении 4 *мм рт. ст.* подчинялась уравнению Аррениуса

$$k = 10^{13,89} \cdot e^{-33165/RT} \ сек^{-1}$$

Энергия активации составляет лишь около одной трети энергии, поглощаемой при облучении светом с длиной волны 300 *ммк*, поэтому первичные продукты термолиза не имеют склонности к дальнейшему распаду.

Соответствие реакции распада точно первому порядку позволяет проводить термолиз диметилдиазирина при низких температурах в специальной аппаратуре, допускающей измерения экстремально медленных реакций [74]. При 50° константа скорости первого порядка была равна $5{,}593 \cdot 10^{-9}$, т. е. полупериод превращения составляет 4 года.

Так как диазирины часто получаются значительно легче, чем линейные алифатические диазосоединения, то они могут служить источниками карбенов и в случае сложных молекул. Например, диазирин *48*, легко получаемый из кетона, термически разлагается при 140°. Выделение азота заканчивается через 5 *мин*. Из сырого продукта, который образуется почти количественно, было получено чистое Δ^2-соединение с выходом 35% [16]

$$\mathbf{48} \xrightarrow{-N_2} \text{(3-оксо... продукт)} \qquad (38)$$

Термическое разложение оксидиазиринов, вероятно, протекает через промежуточное образование оксикарбенов, причем оксикарбены другими путями еще не были получены. При добавлении по каплям оксипентаметилендиазирина (*19*) в кипящий нитробензол отщепляется азот. Продуктами стабилизации карбена *49* были циклогексанон, Δ^2-циклогексенол и окись циклогексена [13]:

$$\mathbf{19} \xrightarrow{-N_2} \mathbf{49} \rightarrow \underset{73\%}{\text{циклогексанон}} + \underset{21\%}{\Delta^2\text{-циклогексенол}} + \underset{5\%}{\text{окись циклогексена}} \qquad (39)$$

При разложении диазирина, полученного из ацетоина, главным продуктом также был кетон. Образование исключительно пропионового альдегида при термолизе оксиметилметилдиазирина (*50*) показывает, что кислородная функция остается на своем месте [14]

$$\underset{\mathbf{50}}{(H_3C)(HOCH_2)C{<}\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}} \xrightarrow{-N_2} CH_3{-}CH_2{-}CHO \qquad (40)$$

Кетодиазирин *23* распадается на несколько порядков быстрее, чем все рассмотренные до сих пор диазирины. При комнатной температуре продолжительность его существования около 1 *час*. К реакциям с отщеплением азота относится и перегруппировка Вольфа в тетраметиленкетен. Разложение в присутствии анилина приводит к анилиду циклопентанкарбоновой кислоты

$$\text{23 (циклогексан-спиро-диазирин-он)} \xrightarrow{-N_2} \text{циклопентилиден}{=}C{=}O \xrightarrow{C_6H_5-NH_2} \text{циклопентил}{-}CO{-}NH{-}C_6H_5 \qquad (41)$$

В присутствии аммиака или этанола были получены соответствующие производные этой кислоты [13, 14].

IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЗИРИНОВ

Уже в первых публикациях о диазиринах [6, 8] указывалось, что они изомерны алифатическим диазосоединениям, поэтому исследование реакционной способности диазиринов всегда проводили, имея в виду сравнение с линейными изомерами. Чрезвычайная инертность циклических диазосоединений была поразительной. В то время как диазометан, особенно с электрофильными реагентами, реагирует практически всегда, эти реакции полностью отсутствуют у циклических изомеров. Лишь почти концентрированная серная кислота действует на диазирины [75]. Диазирины, имеющие дополнительные заместители, более реакционноспособны, но в этих случаях электрофильная атака происходит не по диазириновой группе. К радикальной атаке диазирины, по-видимому, также проявляют инертность. Радикалы, образующиеся при фотолизе диметилдиазирина, при вторичных реакциях не атакуют трехчленное кольцо [61].

Напротив, сравнительно велика тенденция диазиринов к реакциям с нуклеофильными реагентами. С реактивами Гриньяра и металлоорганическими соединениями во всех исследованных случаях происходило присоединение по двойной N=N-связи.

1. РЕАКЦИИ ДИАЗИРИНОВ С КИСЛОТАМИ

Действие кислот на простые диазирины до сих пор исследовано лишь ориентировочно. Диазирин (7) разлагается концентрированной серной кислотой [22]. *трет*-Бутилди-

азирин (*27*) распадается при действии 90%-ной серной кислоты, пентаметилендиазирин (*42*) — при действии 80%-ной кислоты [75].

7 27 42

Диазирины, очевидно, настолько слабые основания, что не смешиваются с серной кислотой указанных концентраций. Незначительная протонированная часть должна поэтому быстро разлагаться. Влияние алкильных групп в положении 3 указывает на раскрытие кольца протонированного диазирина по типу ацетального расщепления

(42)

Дальнейший ход реакции, приводящей к стабильным конечным продуктам, еще не ясен. При действии кислоты на пентаметилендиазирин (*42*) образуется 0,15 моля гидразина, в то время как основное количество азота выделяется в молекулярной форме. Наряду с этим образуются циклогексанон и циклогексанол [19].

Как основность диазириновой группы, так и тенденция к образованию карбкатиона должны уменьшаться с введением электроноакцепторных заместителей. Однако оказалось, что оксизамещенные диазирины явно легче реагируют с кислотами, чем незамещенные диазирины. α-Оксипентаметилендиазирин (*19*) быстро разлагается 50%-ной серной кислотой, а при 90° уже 2 н. серная кислота вызывает быстрое расщепление на циклогексанон и азот [уравнение (43)]. Гидразин не образуется [13].

Эти неожиданные данные могут быть объяснены, если предположить промежуточное образование протонированного по кислороду диазирина (*51*), чего можно ожидать, принимая во внимание основность спиртов*) [76]. Отщепле-

*) Например, метиловый спирт в 34%-ной серной кислоте протонирован на 50%.

ние воды и раскрытие трехчленного кольца ведут к α, β-ненасыщенному иону диазония (*52*), который обменивает свой азот на воду и дает циклогексанон [14]

$$\mathbf{51} \rightarrow \mathbf{52} \xrightarrow{H_2O} \text{циклогексанон} \qquad (43)$$

Механизм реакции, предлагаемый в уравнении (43), сводится к изменению положения кислородной функции. Это изменение не обнаруживается при образовании циклогексанона. Образование бутанона из диазирина *53* также не позволяет решить вопрос о механизме

$$\underset{\mathbf{53}}{(CH_3)(CH_3{-}CHOH)C(N{=}N)} \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-CO-CH_2-CH_3 \qquad (44)$$

Напротив, образование из диазирина *50* только ацетона указывает на изменение положения кислорода, это подтверждает предполагаемый механизм разложения через O-протонирование [14]

$$\underset{\mathbf{50}}{(H_3C)(H_2\overset{\oplus}{O}CH_2)C(N{=}N)} \rightarrow (H_3C)(H_2C{=})C{-}N{=}N^{\oplus} \xrightarrow{H_2O} CH_3-CO-CH_3 \qquad (45)$$

В другом случае присоединенный протон остается даже в молекуле. Метилвинилдиазирин (*22*) при разложении 70%-ной серной кислотой гладко дает бутанон [уравнение (46)] [14]. Гидрирование двойной связи не согласовывалось бы с N-протонированием. Однако оно становится понятным, если допустить, что реакция начинается с протонирования конца цепи (*54*). Образование положительного заряда на атоме C, соседнем с трехчленным циклом, ведет, очевидно, опять к моментальному разрыву трехчленного кольца.

$$H_3C,\ H_2C{=}HC\text{-диазирин } (22) \xrightarrow{H^\oplus} (54) \rightarrow H_3C{-}CH{=}C(CH_3){-}N{=}N^\oplus \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \quad (46)$$

У α-кетопентаметилендиазирина (*23*) чувствительность к кислотам очень сильно повышается и сравнима с чувствительностью линейных диазосоединений. Уже при комнатной температуре при действии 0,1 н. серной кислоты происходит быстрое разложение. Циклопентанкарбоновая кислота (*55*) и 2-метиленциклопентанон (*56*) образуются в примерно равных количествах [13]

$$23 \xrightarrow{H^\oplus} \text{C}_5\text{H}_9\text{—COOH } (55) + \text{2-метиленциклопентанон } (56) \quad (47)$$

Согласно наиболее вероятному механизму, реакция начинается с протонирования по кислороду. Появление положительного заряда вызывает тотчас же раскрытие кольца с образованием иона диазония *57* [уравнение (48)]. Отщепление азота от соединения *57* может сопровождаться двумя 1,2-смещениями С—С-связи, которые приводят к катионам *58* и *59*. Катион *58* является О-протонированным 2-метилциклопентаноном, стабилизированным аллильной мезомерией. Поэтому он оказывается сравнимым по своей стабильности со вторым продуктом сужения цикла — с протонированным кетеном (*59*)

$$\rightarrow 57 \rightarrow 58 \rightarrow 56;\quad 57 \rightarrow 59 \rightarrow 55 \quad (48)$$

Реакция протекает, очевидно, не через кетодиазониевый ион, так как кетодиазониевый ион *61*, изомерный иону *57*, стабилизируется совсем иначе. Разложение линейного 2-диазоциклогексанона (*60*) кислотой в сопоставимых условиях приводит к получению исключительно 2-оксициклогексанона (*62*) [14].

$$\mathbf{60}\ \xrightarrow{H^{\oplus}}\ \mathbf{61}\ \xrightarrow[H_2O]{}\ \mathbf{62} \qquad (49)$$

2. РАСШИРЕНИЕ КОЛЬЦА

Во всех реакциях, описанных в этом разделе, принято ступенчатое отщепление азота диазириновой группы: разрыв одной C—N-связи трехчленного кольца дает промежуточное соединение, вторая C—N-связь разрывается на следующем этапе [20]. Известно лишь несколько реакций, при которых из диазиринов образуются стабильные продукты, содержащие первоначальные C—N-связи.

При взаимодействии циклического диазокетона *23* с гидразинами образуются весьма стабильные продукты, которые еще содержат азот диазогруппы. С фенилгидразином получается производное триазола *63* [13]

$$\mathbf{23}\ \xrightarrow{C_6H_5-NH-NH_2}\ \mathbf{63}\ (N-NH-C_6H_5) \qquad (50)$$

Аналогично реагируют гидразин, тозилгидразин или бензолсульфонилгидразин [уравнение (51)]. Выходы, если работать при 0°, составляют 30—50%. При комнатной температуре превалирует отщепление азота от диазирина, за которым следует перегруппировка Вольфа. Образуются соответствующие гидразиды циклопентанкарбоновой кислоты (*64*).

$$\text{(51)}$$

$$R{-}NH{-}NH_2 \quad \xrightarrow{0^\circ / 20^\circ} \quad \text{N-NH-R-бензотриазол}; \quad \text{C}_5\text{-CO-NH-NH-R} \;\; \mathbf{64}$$

Путь возникновения производных триазола еще не выяснен. Однако интересно, что такие же триазолы образуются, если рядом с двойной связью находится линейная диазогруппа [77]. Возможно, диазирин после конденсации с гидразином изомеризуется в линейный изомер

$$\text{(52)}$$

$$\ldots{=}N{-}NH{-}SO_2{-}C_6H_5 \xleftarrow{?} \ldots{=}N{-}NH{-}SO_2{-}C_6H_5 \rightarrow \text{N-}NH{-}SO_2{-}C_6H_5$$

Диазоальдегид *25*, существующий лишь в растворе, был охарактеризован производным триазола, которое образуется при реакции с фенилгидразином [14]

$$\underset{25}{OCH{-}C(H_3C){<}N{=}N} \xrightarrow{C_6H_5{-}NH{-}NH_2} \underset{65}{H_3C{-}C{=}CH{-}N(NH{-}C_6H_5){-}N{=}N} \qquad (53)$$

Выход кристаллического соединения *65* 27%.

Метилвинилдиазирин претерпевает сходное расширение кольца [22]. При непродолжительном нагревании в сквалане или при двухнедельном выдерживании в этаноле при 0° с выходом 90% образуется изомерный 3-метилпиразол [14]

$$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C{=}CH})\text{C}{<}\text{N{=}N} \; (22) \longrightarrow \text{3-метилпиразол} \qquad (54)$$

3. РЕАКЦИИ ДИАЗИРИНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

В противоположность инертности к электрофильным реагентам диазирины легко взаимодействуют с нуклеофильными реагентами, такими, как реактивы Гриньяра или металлоорганические соединения. Уже в первых публикациях по диазиринам присоединение реактива Гриньяра использовали для доказательства структуры [8, 18]. Например, циклогексилмагнийбромид уже при 0° с хорошим выходом присоединяется по N=N-двойной связи пентаметилендиазирина. Образующийся 1-циклогексил-3,3-пентаметилендиазиридин (*66*) идентичен диазиридину, полученному из циклогексилиденциклогексиламина (*67*) и хлорамина

$$42 \xrightarrow{C_6H_{11}-MgBr} 66\ (\text{NH}, \text{N}-C_6H_{11}) \xleftarrow{NH_2Cl} 67\ (\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{N}-C_6H_{11}) \qquad (55)$$

Путем аналогичных превращений алкилдиазирины (*6*), получаемые из альдегидов, могут быть превращены в 1-алкилдиазиридины (*68*), идентичные продуктам взаимодействия шиффовых оснований с хлорамином

$$\text{H(R)C}{<}\text{N{=}N}\ (6) \xrightarrow{R'-MgBr} \text{H(R)C}{<}\text{NH}-\text{N}-R'\ (68) \xleftarrow{NH_2Cl} \text{H(R)C{=}N}-R' \qquad (56)$$

Структура циклодиазометана была также доказана с помощью реакции Гриньяра [18]. Еще более точное доказательство трехчленной циклической структуры диазиринов может быть получено, если работать с диазиринами, содержащими меченый N-атом. Алкильный остаток, введенный с помощью реакции Гриньяра, находится возле атома азота, который содержал точно половинное количество первоначальной метки. Следовательно, диазирин имеет два химически равноценных атома азота, что может быть объяснено лишь формулой с трехчленным циклом [78, 79].

Реакции диазиринов с реактивом Гриньяра удавались во всех исследованных случаях, так что они могут служить критерием наличия диазириновой группы, например у кетодиазирина *23* [13] или у оксизамещенных диазиринов. Добавка реактива Гриньяра позволяет также легко обнаружить наличие диазирина в смеси веществ, так как образующийся при этом диазирин проявляет характерную окислительную способность по отношению к иодиду.

Реакция Гриньяра служит прежде всего для характеристики и подтверждения структуры диазиринов. Однако в большинстве случаев она протекает настолько гладко, что может применяться как метод синтеза труднодоступных диазиридинов. Например, 1-алкилдиазиридины, производные формальдегида, плохо получаются прямым замыканием кольца; однако их легко синтезировать из диазирина и реактива Гриньяра [80].

Наконец, присоединение алкилмагнийгалогенидов к диазиринам заманчиво также как способ синтеза алкилгидразинов, поскольку образующиеся 1-алкилдиазиридины легко можно гидролизовать до алкилгидразинов. Как правило, исходят из пентаметилендиазирина, который особенно легко доступен [11]. Диазирин не выделяется, так что взрывоопасность неразбавленных диазиринов не мешает их применению. Присоединение реактива Гриньяра протекает часто почти количественно (примеры 9—11, табл. 10). При гидролизе до алкилгидразинов побочные реакции исключены благодаря наличию диалкильного замещения у атома С диазиридина [уравнение (57)].

Таблица 10

Присоединение реактивов Гриньяра к диазиринам с образованием 1-алкилдиазиридинов

Пример	Алкил диазирина	Алкил реактива Гриньяра	Выход, %	Литература
1	Незамещенный диазирин	Циклогексил	50[а]	18
2	Незамещенный диазирин	*трет*-Бутил	29[а]	80
3	Незамещенный диазирин	Бензил	30[а]	80
4	Метил	Этил	69	18
5	*н*-Пропил	*трет*-Бутил	78[а]	81
6	*н*-Пропил	Циклогексил	55[а]	18
7	Ди-*н*-пропил	Циклогексил	62	8
8	Пентаметилен	Циклогексил	86	8
9	Пентаметилен	*н*-Пропил	88[б]	82
10	Пентаметилен	Изопропил	95[б]	82
11	Пентаметилен	Бензил	85[б]	82
12	Метилбензил	Пропаргил	60	9

[а] Диазирин не выделялся; выход рассчитан на предшествующую стадию в получении диазирина.
[б] 1-Алкилдиазиридин не выделялся; выходы относятся к выделяемому алкилгидразину.

$$\text{пентаметилендиазирин} \xrightarrow{R\text{—MgX}} \text{1-R-пентаметилендиазиридин (NH, N—R)} \xrightarrow{H^{\oplus}} R\text{—NH—NH}_2 \quad (57)$$

Единственный пока известный 1-арилдиазиридин (*69*) был также синтезирован присоединением реактива Гриньяра к пентаметилендиазирину. Соединение *69* не было выделено, но его образование безупречно доказано наличием окислительных свойств, гидролизом до фенилгидразина и превращением в тетрагидрокарбазол [8]

$$\text{тетрагидрокарбазол} \longleftarrow \underset{69}{\text{1-}C_6H_5\text{-пентаметилендиазиридин (NH, N—}C_6H_5)} \longrightarrow C_6H_5\text{—NH—NH}_2 \quad (58)$$

Предварительные опыты показывают, что и другие металлоорганические соединения присоединяются к диазиринам [83]. Пентаметилендиазирин реагирует с фениллитием или бутиллитием с образованием диазиринов с выходами 57 и 75% соответственно. Иодистый этилцинк присоединяется аналогично.

Восстановление диазиринов также протекает через присоединение по двойной связи. Эти реакции более детально еще не исследованы, однако они сыграли большую роль для подтверждения структуры трехчленного цикла. Паулсен наблюдал восстановление диазиринов до диазиридинов при взаимодействии со щелочными металлами [6]. Из пентаметилендиазирина при осторожном восстановлении амальгамой натрия или каталитически возбужденным водородом был получен с небольшим выходом 3,3-пентаметилендиазиридин [8]

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{<}\left(\begin{matrix}\text{N}\\ \|\\ \text{N}\end{matrix}\right) \xrightarrow{\text{Na/Hg}} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{<}\left(\begin{matrix}\text{NH}\\ |\\ \text{NH}\end{matrix}\right) \qquad (59)$$

Однако в применяемых условиях реакции легко протекает дальнейшее восстановление, как правило, образуется по 1 молю аммиака и амина. Энергичное восстановление натрием в спирте — хороший индикатор на присутствие диазиринов, поскольку из соединений, не обладающих основными свойствами, образуются сильные основания.

Исследование реакций диазиринов подтвердило взгляды Тиле, высказанные в 1911 г. В дискуссии о том, следует ли приписать диазометану линейную или циклическую структуру, Тиле указывал, что все известные к тому времени реакции диазометана приводили к образованию новой связи с углеродом, в то время как для циклического диазометана скорее следовало бы ожидать присоединение по двойной N=N-связи. Как отсутствие у циклических диазосоединений реакций, типичных для диазометана, так и присоединение по двойной связи у циклического диазометана ясно проявляются при исследовании диазирина.

V. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНДИАЗИРИНОВ

1. ДИФТОРДИАЗИРИН

В группе галогендиазиринов дифтордиазирин (*16*) был особенно тщательно исследован Митчем с сотрудниками. Взрывчатость и слабая реакционная способность *16* соответствуют свойствам негалогенированных диазиринов. Дифтордиазирин *16* не чувствителен к действию сильных кислот [30], после выдерживания в растворе трифторуксусной кислоты в течение нескольких месяцев он был выделен в неизмененном виде. Это соединение не взаимодействует со стеклом. Соблюдая определенную предосторожность, с ним можно работать при температуре ниже температуры кипения (—91,3°) и в температурной области до 200°. Примерно при 140° термическое разложение достигает такой скорости, что реакция заканчивается в течение нескольких часов.

При нагревании в течение 3 *час* при 165—180° образуются наряду с азотом гексафторциклопропан (*70*), тетрафторэтилен и перфтор-2,3-диазабутадиен-1,3 (*71*)

$$\underset{16}{F_2C\langle{}^{N}_{N}\|} \xrightarrow{165-180^\circ} \underset{70}{\text{цикло-}(CF_2)_3} \quad F_2C{=}CF_2 \quad \underset{71}{F_2C{=}N{-}N{=}CF_2} \qquad (60)$$

Фотолитическое отщепление азота при комнатной температуре приводит количественно к тетрафторэтилену и азоту [уравнение (61)]

$$16 \xrightarrow{h\nu} F_2C{=}CF_2 + N_2 \qquad (61)$$

Как показывает ряд вторичных превращений, оба процесса протекают через дифторкарбен. Многие из этих реакций представляют интерес с препаративной точки зрения, так как они приводят к соединениям, которые получить другими путями невозможно.

Разложение дифтордиазирина проводят термически в газовой фазе или при комнатной температуре при облучении УФ-светом в области 3000—4000 Å. Фотолиз ведут в газовой фазе или в растворе, причем применяют избыток второго компонента или неактивный по отношению к ди-

фторкарбену растворитель, например хлористый метилен или хлороформ. Летучесть продукта реакции заставляет применять фракционированную конденсацию в сочетании с препаративной газовой хроматографией. При реакциях, протекающих не полностью, наблюдали в качестве побочных веществ продукты разложения, образующиеся по уравнениям (60) и (61).

Особенно подробно исследовано образование производных циклопропана из дифторкарбена и олефинов. Дифторкарбен — наиболее подходящий реагент для синтеза циклопропановых производных, так как в противоположность метилену он не внедряется по С—Н-связям. Уравнение (61) показывает, что при комнатной температуре существует лишь небольшая тенденция к образованию циклопропана, поэтому термолиз дифтордиазирина дает всегда лучшие выходы циклопропанов. Например, из перфторпропена и дифтордиазирина получают фотолизом при комнатной температуре лишь 4% перфторметилциклопропана (*72*), а термическим разложением — 30% [84]

$$F_3C{-}CF{=}CF_2 + F_2CN_2 \xrightarrow{-N_2} F_3C{-}FC\begin{matrix} / CF_2 \\ | \\ \backslash CF_2 \end{matrix} \qquad (62)$$

72

Выход производного циклопропана при фотолизе дифтордиазирина в присутствии 1,1-дихлор-2,2-дифторэтилена (30%) меньше, чем при термическом разложении по уравнению (63) (65—85%) [84]

$$F_2C{=}CFX + F_2CN_2 \xrightarrow{150-160^\circ} \begin{matrix} F \\ X \end{matrix}\!\!>C\begin{matrix} / CF_2 \\ | \\ \backslash CF_2 \end{matrix} \qquad (63)$$

X=H: 65%
X=Cl: 85%
X=CN: 66%
$X{=}OCH_3$: 72%

Термическим методом дифторкарбен был присоединен также к двум фторированным диенам [85]. Из перфторпентадиена-1,4 (*73*) с выходом 34% образуется перфтораллилциклопропан (*74*), а из перфторбутадиена-1,3 (*75*) с выходом 58% — перфторвинилциклопропан (*76*)

(64)

73 74

(65)

75 76

Бутадиен и дифтордиазирин образуют при термолизе моноаддукт (*77*), который может быть переведен с умеренным выходом в бисаддукт *78* [86]

(66)

77 78

Смесь олефинов, содержащая равные количества *цис-* и *транс-*1,2-дихлордифторэтилена, реагирует с дифторкарбеном, полученным термически, давая с выходом 47% такую же эквимолекулярную смесь *цис-* и *транс-*изомеров 1,2-дихлортетрафторциклопропана [84]. Подобная стереоспецифичность установлена во всех исследованных случаях как для термически, так и для фотолитически получаемого дифторкарбена: *цис-*бутен дает по обоим методам исключительно дифторциклопропан с метильными группами в *цис-*положении, из *транс-*бутена образуется только соответствующее *транс-*соединение. Этот стандартный прием в химии карбенов [87] позволяет приписать дифторкарбену синглетное состояние.

Так как при синтезах циклопропанов даже в присутствии большого избытка олефина получается в качестве побочного продукта тетрафторэтилен, то считается, что одной успешной реакции предшествует множество безрезультатных молекулярных столкновений дифторкарбена. Наблюдаемое в этих реакциях синглетное состояние следует считать основным состоянием дифторкарбена [86].

Значительно пониженная реакционная способность дифторкарбена по сравнению с другими карбенами проявляется в его значительной селективности. При проведении конкурирующих реакций присоединение к изобутилену происходило в 12,5 раза быстрее, чем к *цис*-бутену. Для тех же олефинов при образовании дихлорциклопропана было найдено соотношение 5,2 [88], для хлорциклопропана — 1,1 [89].

Дальнейшими исследованиями был открыт новый раздел химии карбенов, так как дифтордиазирин, будучи источником карбенов, сам химически весьма инертен. Благодаря этому возникает возможность осуществлять взаимодействие дифторкарбена с чрезвычайно реакционноспособными реагентами, которые в условиях большинства применяемых способов получения карбенов реагируют с самими источниками карбенов. Например, удалось изучить [90] взаимодействие с хлором дифторкарбена, получаемого фотолитически в газовой фазе. Это взаимодействие приводит, как и следовало ожидать, к дихлордифторметану (*79*)

$$F_2CN_2 \xrightarrow{-N_2} F_2C: \xrightarrow[90-95\%]{Cl_2} \underset{79}{F_2CCl_2} \qquad (67)$$

Значительно более медленно происходит реакция дифторкарбена с димером двуокиси азота. Он дает с выходом 24% дифтординитрометан (*80*). Главным же продуктом является тетрафторэтилен.

$$\underset{80}{F_2C(NO_2)_2} \qquad \underset{81}{F_2CCl{-}NO_2} \qquad \underset{82}{F_2CI_2}$$

Фотолиз дифтордиазирина в присутствии нитрилхлорида приводит к образованию хлордифторнитрометана (*81*) с умеренным выходом (15%). Главным продуктом реакции является дихлордифторметан (*79*), выход 80%. Наряду с этим образуется 1—2% динитросоединения *80*.

Иод присоединяется к дифторкарбену, выход 21%. Наряду с соединением *82* в небольших количествах образуется 1,2-дииодтетрафторэтан. Как источник карбена дифтордиазирин особенно хорошо реагирует и с другой группой реагентов. Он может фотолитически взаимодействовать с

карбоновыми кислотами, сульфокислотами и спиртами с образованием продуктов, которые в мягких условиях фотолиза не подвергаются дальнейшим превращениям.

Дифтордиазирин, который в трифторуксусной кислоте месяцами остается неизмененным, реагирует при облучении через промежуточное образование дифторкарбена, давая дифторметиловый эфир кислоты [*84*, уравнение (68)] [91]. Выход составляет 75%, при получении соответствующего эфира перфторированной масляной кислоты (*83*) — 50%.

$$C_3H_7\text{—CO—OCHF}_2 \quad :CF_2 + CF_3\text{—COOH} \longrightarrow CF_3\text{—CO—OCHF}_2 \qquad (68)$$

83 *84*

Таким образом, с помощью дифтордиазирина удалось перейти к классу соединений, из которого был известен до сих пор только один представитель [92]. Соответственно в других опытах были получены дифторметиловые эфиры валериановой и бензойной кислот.

При облучении дифтордиазирина в трифторметансульфокислоте получается с выходом 71% дифторметиловый эфир сульфокислоты (*85*)

$$CF_3\text{—SO}_2\text{—OH} \xrightarrow{F_2CN_2,\ h\nu} CF_3\text{—SO}_2\text{—OCHF}_2 \qquad (69)$$

85

Фотолитически получаемый дифторкарбен реагирует также со спиртами. При облучении смеси метанола или изопропанола и дифтордиазирина в газовой фазе образуются дифторметиловые эфиры с выходами 69% и 83% соответственно

$$\begin{matrix} CH_3OH \\ CF_3\text{—CH}_2\text{—OCHF}_2 \end{matrix} \xrightarrow{F_2CN_2,\ h\nu} CH_3\text{—OCHF}_2 \qquad (70)$$

86 *87*

Трифторэтанол, в котором растворим дифтордиазирин, переходит в жидкой фазе в дифторметиловый эфир (*86*). Однако при конкурирующих реакциях со смесью метанола и трифторэтанола реагирует только метанол.

Таким образом, реакции дифторкарбена позволяют получить соединения (*86*, *87*), промежуточное образование которых из галоформа, спирта и основания являлось в свое время исходным пунктом химии галокарбенов.

2. РЕАКЦИИ ДРУГИХ ГАЛОГЕНДИАЗИРИНОВ

Шмитц с сотр. [83] сообщил о реакциях других фторсодержащих диазиринов. Диазирины *18*, *88*, *90*, *91* и *95* могут быть термически разложены на азот и соответствующий карбен. Термическая стабильность их несколько меньше, чем у дифтордиазирина; диазирины *18* и *95* чрезвычайно взрывчаты, что затрудняет работу с ними.

Диазирины *88* и *89* по химическим свойствам наиболее близки к дифтордиазирину. Так, термическое разложение цианфтордиазирина (*88*), которое наступает уже при нагревании в течение 1,5 *час* при 100°, приводит в присутствии тетрафторэтилена к образованию производного циклопропана; выход цианпентафторциклопропана (*89*) составляет 60%

$$\underset{\mathbf{88}}{\mathrm{F(NC)C\langle N{=}N\rangle}} + F_2C{=}CF_2 \xrightarrow{-N_2} \underset{\mathbf{89}}{\mathrm{F(NC)C\langle CF_2{-}CF_2\rangle}} \qquad (71)$$

Хлорфтордиазирин (*90*) при облучении в присутствии хлора дает с высоким выходом трихлорфторметан (наряду с ним образуются следы четыреххлористого углерода)

$$\underset{\mathbf{90}}{\mathrm{F(Cl)C\langle N{=}N\rangle}} \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} CFCl_3 \qquad (72)$$

Термическое разложение фторметоксидиазирина (*91*) на азот и карбен наступает также уже при 100°. В отсутствие второго компонента образуется в качестве основного продукта 1,2-дифтордиметоксиэтилен (*92*). Тетрафторэтилен может быть превращен в 1-метоксипентафторциклопропан (*93*) с выходом 60%

$$\underset{91}{CH_3O(F)C\langle N{=}N\rangle} \longrightarrow CH_3O(F)C: \begin{cases} \nearrow \underset{92}{CH_3O{-}CF{=}CF{-}OCH_3} \\ \xrightarrow{C_2F_4} \underset{93}{CH_3O(F)C\langle CF_2{-}CF_2\rangle} \end{cases} \qquad (73)$$

Наличие метоксигруппы у углеродного атома кольца делает возможным, по-видимому, электрофильную атаку на диазирин. В присутствии водной фтористоводородной кислоты он разлагается до метилформиата, вероятно, через несимметричный дифтордиметиловый эфир (*87*)

$$\underset{91}{CH_3O(F)C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{HF} \underset{87}{CH_3O{-}CHF_2} \xrightarrow{H_2O} H{-}CO{-}OCH_3 \qquad (74)$$

Дифтораминофтордиазирин (*95*) при термолизе очень легко отщепляет азот: уже при 75° возникает карбен. Следует отметить, что у этого карбена [уравнение (75)] внутримолекулярная стабилизация и конкурирующее с ней взаимодействие с реагентом — реакции приблизительно равноправные. У карбенов, как правило, преобладает один из этих двух возможных типов стабилизации. У алкилкарбенов — это внутримолекулярная стабилизация, у алкоксикарбонилкарбена — это реакция с другими соединениями. В противоположность этому получаемый термически дифтораминофторкарбен может давать циклопропановое производное с тетрафторэтиленом (*96*) или изомеризоваться в трифторметиленимин (*97*)

$$\underset{95}{F(F_2N)C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{75^\circ} F(F_2N)C: \xrightarrow{C_2F_4} \underset{96}{F(F_2N)C\langle CF_2{-}CF_2\rangle} \qquad (75)$$

$$\underset{95}{F(F_2N)C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{BF_3} \underset{97}{F_2C{=}NF}$$

Диазирин *95* может подвергаться и электрофильной атаке. При действии фтористого бора азот отщепляется при температуре ниже комнатной. Таким же образом действует хлористый алюминий, однако его действие сопровождается частичным обменом фтора на хлор. Образуется смесь *син-анти*-изомерных хлордифторметилениминов (*98а* и *98б*)

$$\underset{95}{F(F_2N)C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{AlCl_3};\quad \underset{}{Cl(F_2N)C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{50^\circ} \underset{98a}{Cl(F)C{=}N{-}F} + \underset{98б}{F(Cl)C{=}N{-}F} \qquad (76)$$

Смесь двух иминов *98а* и *98б* является основным продуктом, если хлордифтораминодиазирин (*18*) разлагают термически.

бис-Трифторметилдиазирин (*99*) несколько более термостабилен, чем указанные диазирины. При 100° он еще устойчив. При 150° происходит отщепление азота; возникающий *бис*-трифторметилкарбен может присоединяться к гексафторацетону, при этом образуется окись перфтортетраметилэтилена (*100*). УФ-облучение диазирина *99* в присутствии хлора приводит к 2,2-дихлоргексафторпропану (*101*)

$$\underset{99}{(F_3C)_2C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{CF_3{-}CO{-}CF_3} \underset{100}{(F_3C)_2C{-}O{-}C(CF_3)_2};\quad \underset{99}{(F_3C)_2C\langle N{=}N\rangle} \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} \underset{101}{(F_3C)_2CCl_2} \qquad (77)$$

Гейл, Миддлитон и Креспен [15] сообщили, что при пиролизе соединения *99* получаются перфторпропен (*102*) и азин перфторацетона (*103*); если проводить разложение в присутствии диметилацетилена, то образуется производное циклопропена (*104*)

$$F_3C(F_3C)C\!<\!(N{=}N) \xrightarrow{H_3C-C\equiv C-CH_3} (F_3C)_2C\!<\!(C(CH_3){=}C(CH_3)) \quad (104) \tag{78}$$

99 $\xrightarrow{\text{Пиролиз}}$ $F_3C-CF{=}CF_2$ (102) + $(F_3C)_2C{=}N-N{=}C(CF_3)_2$ (103)

О реакциях 3-хлордиазирина пока известно немногое [28]. Особенно нестабилен, по-видимому, хлорметоксидиазирин (*105*); он спонтанно распадается при комнатной температуре до 1,4-дихлор-1,4-диметокси-2,3-диазабутадиена-1,3 (*106*)

$$CH_3O(Cl)C\!<\!(N{=}N) \ (105) \longrightarrow CH_3O-CCl{=}N-N{=}CCl-OCH_3 \ (106) \tag{79}$$

Аналогично распадается хлорфенилдиазирин (*107*) [уравнение (80)]. Однако при комнатной температуре превращение длится несколько дней. Наряду с этим наблюдаются реакции, протекающие через промежуточное образование карбена: в кипящем циклогексене соединение *107* дает смесь экзо- и эндоформ хлорфенилноркарана *108*.

$$C_6H_5(Cl)C\!<\!(N{=}N) \ (107) \longrightarrow C_6H_5-CCl{=}N-N{=}CCl-C_6H_5 \tag{80}$$

$$107 \xrightarrow{\text{Циклогексен}} \text{7-}C_6H_5\text{-7-Cl-норкаран} \ (108)$$

Хлорметилдиазирин (*109*) термически разлагается на азот и винилхлорид

$$H_3C(Cl)C\!<\!(N{=}N) \ (109) \xrightarrow{-N_2} CH_2{=}CHCl \tag{81}$$

VI. ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ ДИАЗИРИНЫ

Существование диазиринов позволяет обсудить некоторые соединения, которым в последние годы придавали структуру диазиринов (среди них имеются соединения, которые образуются в качестве промежуточных).

Предполагают, что соединение, получающееся с выходом 25% из диазометиллития через триметилсилирование, имеет структуру *110* как наиболее вероятную из шести возможных структур [94]. Против альтернативных структур говорит, например, отсутствие поглощения в области тройной связи ИК-спектра.

$((CH_3)_3Si)_2C<(N=N)$ *110* $\quad (C_6H_5)_2C<(N=N)$ *111*

Овербергер и Анселме [95] наблюдали образование дифенилдиазометана при взаимодействии имида бензофенона с гидроксиламин-О-сульфокислотой. Поскольку красное окрашивание дифенилдиазометана наблюдалось лишь при воздействии кислорода воздуха, они сделали вывод, что прежде всего образуется 3,3-дифенилдиазиридин, а соединение *111*, возникающее при дегидрировании этого диазиридина, перегруппировывается в линейный изомер. Аналогичные наблюдения сделаны для метилфенилдиазирина.

Кинетическое исследование разложения фенилдиазонийхлорида в водном растворе роданида указывает на образование промежуточного продукта, который быстро реагирует с водой или роданидом или вновь образует ион диазония. Можно предполагать появление спиродиазирина *112*

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv N \rightleftarrows H-\overset{\oplus}{C_6H_4}<(N=N) \qquad (82)$$

112

Следует указать, что гидролиз соли диазония, содержащей меченый атом N, сопровождается перегруппировкой, опи-

сываемой уравнением (83), которая протекает для Ar = фенил в 70 раз, а для Ar = *п*-толил в 34 раза медленнее, чем гидролиз

$$Ar{-}^{15}N^{\oplus}{\equiv}^{14}N \longrightarrow Ar{-}^{14}N^{\oplus}{\equiv}^{15}N \qquad (83)$$

В одном из последних исследований [99] изомеризация, соответствующая уравнению (83), не подтвердилась.

VII. НОВЫЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДИАЗИРИНОВ

В 1966 и 1967 годах появился ряд работ в области химии диазиринов. В них описываются новые или улучшенные методы синтеза диазиринового цикла, спектроскопическое поведение, а также реакции галогенсодержащих диазиринов. Следует отметить повышенный интерес к диазиринам стероидного ряда.

Например, в патенте [100] описано получение диазиринов из стероидных кетонов и дан ряд примеров, которые отсутствовали в предшествующей публикации [101]. Диазирины получали дегидрированием соответствующих диазиридинов под действием окиси серебра.

Другой метод дегидрирования — обработка диазирина бромом и триэтиламином в хлороформе — также приводит к получению диазиринов с хорошим выходом [102]. Было синтезировано более 10 новых диазиринов, при этом не только путем превращения кетонной группы через диазиридиновую в диазириновую, но и одновременно путем некоторого изменения в самой молекуле диазирина: например, ацетилирование гидроксильных групп. Удалось даже осуществить окисление гидроксильной группы хромовой кислотой, не затрагивая диазириновый цикл. Расщеплением кетальной группы диазирин *113* был превращен в кетон, а затем в бифункциональный диазирин *114*

113 ⟶ *114*

Можно получить диазирины из стероидных кетонов в одну стадию, если обрабатывать кетон хлорамином в аммиачном растворе метанола [103]. В особенно реакционноспособное положение 3 стероидного скелета удалось ввести диазириновый цикл в одну стадию с выходом 70—80%. Термическое разложение диазиринов привело к олефину.

Кроме того, разработан еще один также одностадийный метод, по которому алифатические кетоны обрабатываются аммиаком и хлором в октиловом спирте [104]. Таким путем, например, из нонанона-3 или ундеканона-3 получены диазирины с выходом 10—30%. Для превращения диазиридина из октанона-3 в диазирин [105] был использован гипохлорит натрия, а при дегидрировании *бис*-трифторметилдиазиридина — тетраацетат свинца [106].

В 1966 г. появилась подробная работа Грэхэма, посвященная синтезу диазиринов [107]. Считают, что при действии дифторамина на основания Шиффа промежуточно образуется N-фтордиазиридин (*116*), который при элиминировании RF дает диазирин (*117*), а при раскрытии цикла — азосоединение (*115*)

$$\underset{115}{\text{FC–N=N–R}} \leftarrow \underset{116}{\text{C(–N–R)(–NF)}} \rightarrow \underset{117}{\text{C(–N=N–)}}$$

Первый член ряда диазиринов был получен с выходом 62%, а 3-*п*-нитрофенилдиазирин с выходом 83%.

Восстановление перфторированных аминосоединений иодидом в ацетонитриле не всегда приводит к получению рассчитанного количества диазиринов [108, 109]. Так, амин *118* образует около 50% дифтордиазирина (*119*), а амин *120* дает его почти количественно [106].

$$\underset{118}{F_2N{-}C({=}NF)({-}NF_2)} \rightarrow \underset{119}{F_2C(N{=}N)} \leftarrow \underset{120}{F_2C(NF_2)_2}$$

Электрохимическое восстановление также приводит к диазирину, например по уравнению

$$(F_2N)_3CF \longrightarrow \text{F}_2\text{N}(\text{F})\text{C}\langle{}^{N}_{N}\|$$ (84)

Необычное образование диазиринов наблюдалось при действии тетрафторгидразина на циклопентенилацетат [110]. Продукт присоединения *121* превращается в нескольких последующих стадиях во фторированный амин *122*, который в условиях щелочного катализа замыкает диазириновый цикл

$$\text{C}_5\text{H}_7\text{—OCOCH}_3 \xrightarrow{N_2F_4} \text{1-NF}_2\text{-1-OCOCH}_3\text{-2-NF}_2\text{-циклопентан } (\mathit{121}) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (FN{=})(FHN)C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}COOCH_3 \ (\mathit{122}) \longrightarrow \text{N=N}{>}C(F)\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2COOCH_3$$ (85)

Дифтордиазирин образуется при перегруппировке дифторцианамида в присутствии фтористого цезия [111]

$$F_2N\text{—}CN \xrightarrow{CsF} F_2C\langle{}^{N}_{N}\| \quad \mathit{119}$$ (86)

Молекулярное строение дифтордиазирина (*119*) было определено методом дифракции электронов. Были измерены углы связей и длины связей [112]. Связь N=N длиннее, а связи C—N короче, чем в диазирине.

Исследованы [113] электронные и ИК-спектры 3-хлор-3-метилдиазирина, причем удалось отнести все наблюдаемые в инфракрасной области полосы.

Электрохимическое окисление 3,3-пентаметилендиазиридина может быть осуществлено в препаративных коли-

чествах. Обратная реакция — электрохимическое восстановление пентаметилендиазирина до диазиридина — протекает с выходом 80% [114].

Дифтордиазирин служил промежуточной ступенью при исследовании свойств дифторкарбена. При мгновенном фотолизе дифтордиазирина образование дифторкарбена было доказано с помощью быстро регистрирующего ИК-спектрометра [115]. При облучении в инертной матрице при низких температурах также образуется дифторкарбен. В ИК-спектре были обнаружены три характеристические полосы [116].

Фрей [117] обобщил свои исследования по фотолизу диазиринов. Было дано объяснение несколько удивительной зависимости образования продуктов распада от давления. Например, при фотолизе метилдиазирина все распадающиеся молекулы дают в качестве промежуточного продукта этилен, но даже при экстраполяции к нулевому давлению лишь часть молекул (максимально 60%) претерпевает дальнейший распад — до ацетилена и водорода. В этом и в других случаях считают, что часть диазирина реагирует через триплетное состояние и дает триплетный олефин, а часть реагирует через синглетное состояние, и продукты превращения в этом случае более склонны к вторичному распаду [118].

В продолжение исследований по термолизу диазиринов было сообщено о продуктах распада 3,3-тетраметилендиазирина, 3,3-пентаметилендиазирина и 3,3-диэтилдиазирина, а также энергии активации реакций разложения. Оба спироциклических диазирина дают наряду с азотом исключительно циклические олефины, в то время как при термолизе 3,3-диэтилдиазирина кроме *цис*- и *транс*-пентена-2 были обнаружены также следы этилциклопропана [119].

Дифтордиазирин термически распадается на азот и дифторкарбен по реакции первого порядка; энергия активации распада составляет 32,2 *ккал* [120].

3-Фтор-3-дифтораминодиазирин (*123*) термически более чувствителен и подвергается пиролизу уже при 80° [121]. В продуктах распада были идентифицированы N-фторимид *124*, азин *125* и азиридин *126*.

$$\underset{\mathbf{123}}{F(F_2N)C{<}(N{=}N)} \longrightarrow \underset{\mathbf{124}}{F_2N{-}CF_2{-}CF{=}NF} \quad \underset{\mathbf{125}}{F_2N{-}CF{=}N{-}N{=}CF{-}NF_2}$$

$$\underset{\mathbf{126}}{F_2N{-}CF{=}N{-}N{<}(CF{-}NF_2)(CF{-}NF_2)}$$

бис-Трифторметилдиазирин реагирует с карбонилфторидом при 180°, давая 40% эпокиси и 10% кетона [уравнение (87)] [122]. Кетон образуется непосредственно из карбена и карбонилфторида, так как эпокись стабильна в условиях реакции.

$$(CF_3)_2CN_2 \longrightarrow (CF_3)_2C\colon \xrightarrow{COF_2} (CF_3)_2C{<}(O)(CF_2) + (CF_3)_2CO \qquad (87)$$

Из 3-бром-3-фенилдиазирина при фотолизе получается бромфенилкарбен, который почти не склонен к внедрению по С—Н-связям, но стереоспецифично присоединяется к *цис*-бутену [123].

3-Хлор-3-фенилдиазирин реагирует с 2 молями фениллития до трифенилбензамидина [124]

$$Cl(C_6H_5)C{<}(N{=}N) \xrightarrow{2C_6H_5Li} C_6H_5{-}C(NH{-}C_6H_5){=}N{-}C_6H_5 \qquad (88)$$

С соединениями фосфора дифтордиазирин реагирует с расщеплением N—N-связи. Например, при действии на него трифенилфосфина образуется производное цианамида [125]

$$F_2CN_2 \xrightarrow{(C_6H_5)_3P} FC{<}({=}N)(N{-}P^{\oplus}(C_6H_5)_3) \longrightarrow (C_6H_5)_3P{=}N{-}CN \qquad (89)$$

Борреванг и сотр. [126] наблюдали фрагментирование α, β-эпоксидиазиринов в ряду стероидов. Под действием кислот раскрывались эпоксидное и диазириновое кольца; затем происходило расщепление связи С—С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Curtius Th., J. pr. Chem., 39, 107 (1889).
2. Pechmann H. v., Ber., 27, 1888 (1894).
3. Thiele J., Ber., 44, 2522 (1911).
4. Айстерт Б., в кн. «Новые методы препаративной органической химии», т. 1, ИЛ., М., 1950.
5. Huisgen R., Angew. Chem., 67, 439 (1955).
6. Paulsen S. R., Angew. Chem., 72, 781 (1960).
7. Schmitz E., Ohme R., Angew. Chem., 73, 115 (1961).
8. Schmitz E., Ohme R., Ber., 94, 2166 (1961).
9. Paget Ch. J., Davis Ch. S., J. med. Chem., 7, 626 (1964).
10. Stark A., Diplomarbeit, Humboldt-Universitat, Berlin, 1963.
11. Schmitz E., Ohme R., Org. Syntheses, 45, 83 (1965).
12. Uebel J. J., Martin J. C., J. Chem. Soc., 86, 4618 (1964).
13. Schmitz E., Stark A., Hörig Ch., Ber., 98, 2509 (1965); Schmitz E., Hörig Ch., Gründemann Ch., Ber., 100, 2093 (1967); Schmitz E., Hörig Ch., Ber., 100, 2101 (1967).
14. Horig Ch., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.
15. Gale D. M., Middleton W. J., Krespan C. G., Am. Chem. Soc., 151st. meeting, 22.3—31.3, 1966, Ref. 81.
16. Church R. F. R., Kende A. S., Weiss M. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 2665 (1965).
17. Schmitz E., Ohme R., Tetrahedron Letters, № 17, 612 (1961).
18. Schmitz E., Ohme R., Ber., 95, 795 (1962).
19. Habisch D., Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1966.
20. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Chem. Soc., 1965, 3101.
21. Abendroth H. J., Angew. Chem., 71, 340 (1959).
22. Graham W. H., J. Am. Chem. Soc., 84, 1063 (1962); 88, 4677 (1966).
23. Freeman J. P., Vortrag auf dem Fluor-Symposium München, 30.8—2.9, 1965; Referat, S. 78.
24. Graham W. H., J. Org. Chem., 30, 2108 (1965).
25. Ohme R., Schmitz E., Ber., 97, 297 (1964).
26. Knudsen P., Ber., 47, 2698 (1914).
27. Минасян Р. Б., Рохлин Е. М., Гамбарян Н. П, Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 751; Гамбарян Н. П., Зейфман Ю. В., Рохлин Е. М., Доклад на симпозиуме по химии фтора, Мюнхен, 30.8—2.9, 1965; реферат, стр. 120.
28. Graham W. H., J. Am. Chem. Soc., 87, 4396 (1965).
29. O'Brien C., Chem. Rev., 64, 81 (1964).
30. Mitsch R. A., J. Heterocyclic Chem., 1, 59 (1964).
31. Merritt J. A., Can. J. Phys., 40, 1683 (1962).
31a. Robertson L. C., Merritt J. A., Mol. Spec., 19, 372 (1966).

32. Lau A., Schmitz E., Ohme R., Z. phys. Chem., 223, 417 (1963).
33. Frey H. M., Pure and Applied Chem., 9, 527 (1964).
34. Hoffmann R., Tetrahedron, 22, 539 (1966).
35. Coulson C. A., Moffit W. E., Phil Mag., 40, 1 (1949).
36. Sidman J. W., Chem. Rev., 58, 689 (1958).
37. Kasha M., Disc. Faraday Soc., 9, 14 (1950).
38. Platt J. R., J. chem. Phys., 19, 101 (1951).
39. McConnel H., J. chem. Phys., 20, 700 (1952).
40. Lau A., Spectrochim. Acta, 20, 97 (1964).
41. Halverson F., Hirt R. C., J. chem. Phys., 19, 711 (1951).
42. Staab H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie. Weinheim/Bergstr., Verlag Chemie, 1962.
43. Mitsch R. A., Neuvar E. W., Koshar R. J., Dybrig D. H., J. Heterocyclic Chem., 2, 371 (1965).
44. Schmitz E., Angew. Chem., 76, 197 (1964).
45. Ettinger R., J. chem. Phys., 40, 1693 (1964).
46. Bjork C. W., Craig N. C., Mitsch R. A., Overend J., J. Amer. chem. Soc., 87, 1186 (1965).
47. Lau A., Ohme R., Monatsberichte der DAW, 6, 186 (1964).
48. Simmons J. D., Bartky I. R., Bass A. M., J. Mol. Spectr., 17, 48 (1965).
49. Pierce L., Dovyns V., J. Am. Chem. Soc., 84, 2651 (1962).
50. Gründemann E. (DAW Berlin — Adlershof), частное сообщение.
51. Rinehart K. L., jr., Nilsson W. A., Whaley H. A., J. Am. Chem. Soc., 80, 503 (1958).
52. Grawford R. J., Mishra A., J. Am. Chem. Soc., 87, 3768 (1965).
53. Mitsch R. A., Neuvar E. W., Koshar R. J., Dybvig D. H., J. Heterocyclic Chem., 2, 371 (1965).
53a. Mitsch R. A., J. Heterocyclic Chem., 3, 245 (1966).
54. Paulett G. S., Ettinger R., J. Chem. Phys., 39, 825 (1963).
55. Bell J. A., J. Chem. Phys., 41, 2556 (1964).
56. Paulett G. S., Ettinger R., J. Chem., Phys, 41, 2557 (1964).
57. Frey H. M., Stevens D. R., Proceedings Chem. Soc. (London), 1962, 79.
58. Frey H. M., Pure and Applied Chem., 9, 527 (1964).
59. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Chem. Soc., 1965, 1700.
60. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Chem. Soc., 1965, 3101.
61. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Chem. Soc., 1963, 3514.
62. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Am. Chem. Soc., 84, 2647 (1962).
63. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Chem. Soc., 1964, 4700.

64. Кирмсе В., Химия карбенов, изд-во «Мир», М., 1966; Hine J., Divalent Carbon, New York, The Ronald Press Company, 1964.
65. Frey H. M., J. Am. Chem. Soc., 80, 5005 (1958).
66. Moore C. B., Pimentel G. C., J. Chem. Phys., 41, 3504 (1964).
67. Amrich M. J., Bell J. A., J. Am. Chem. Soc., 86, 292 (1964).
68. Frey H. M., Vortrag auf dem Symposium für Photochemie, Straßburg, 1964; Ref. Angew. Chem., 77, 48 (1965).
69. Schmitz E., Habisch D., Stark A., Angew. Chem., 75, 723 (1963); Angew. Chem. intern. Ed., 2, 548 (1963).
70. Friedman L., Shechter H., J. Am. Chem. Soc., 83, 3159 (1961).
71. Friedman L., Shechter H., J. Am. Chem. Soc., 81, 5512 (1959).
72. Mansoor A. M., Stevens I. D. R., Tetrahedron Letters, № 16, 1733 (1966).
73. Frey H. M., Stevens I. D. R., J. Chem. Soc., 1962, 3865.
74. Bottomley G. A., Nyberg G. L., Austr. J. Chem., 17, 406 (1964).
75. Schmitz E., Angew. Chem., 76, 197 (1964); Angew. Chem. intern. ed., 3, 333 (1964).
76. Арнетт Э. М., в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967.
77. Bamford W. R., Stevens T. S., J. chem. Soc., 1952, 4735; Wittig C., Krebs A., Ber., 94, 3260 (1961).
78. Schmitz E., Ohme R., Kernenergie, 5, 357 (1962).
79. Schmitz E., Ohme R., Schmidt R.-D., Ber., 95, 2714 (1962).
80. Ohme R., Schmitz E., Dolge P., Ber., 99, 2104 (1966).
81. Schmitz E., Schinkowski K., Ber., 97, 49 (1964).
82. Schmitz E., Ohme R., Angew. Chem., 73, 220 (1961).
83. Schmitz E., Ohme R., пат. ФРГ 1134083 2/VIII (1962).
84. Mitsch R. A., J. Heterocyclic Chem., 1, 271 (1964).
85. Mitsch R. A., Neuvar E. W., J. Phys. Chem., 70, 546 (1966).
86. Mitsch R. A., J. Am. Chem. Soc., 87, 758 (1965).
87. Skell P. S., Garner A. Y., J. Am. Chem. Soc., 78, 5430 (1956).
88. Doering E., von Henderson W. A., jr., J. Am. Chem. Soc., 80, 5274 (1958).
89. Closs G. L., Schwartz G. M., J. Am. Chem. Soc., 82, 5729 (1960).
90. Mitsch R. A., J. Heterocyclic Chem., 1, 233 (1964).
91. Mitsch R. A., Robertson J. E., J. Heterocyclic Chem., 2, 152 (1965).

92. Яровенко Н. Н., Ракша М. А., Шеманина В. Н., Васильева А. С., ЖОХ, 27, 2305 (1957).
93. Hine J., Porter J. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 5493 (1957).
94. Scherrer O. J., Schmidt M., Z. Naturforschung, 20b, 1009 (1965).
95. Overberger C. G., Anselme J.-P., Tetrahedron Letters, № 21, 1405 (1963).
96. Overberger C. G., Anselme J.-P., J. Org. Chem., 29, 1188 (1964).
97. Lewis E. S., Cooper J. E., J. Am. Chem. Soc., 84, 3847 (1962).
98. Insole J. M., Lewis E. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 122 (1963); 86, 32 (1964).
99. Bose A. K., Kugasewski I., J. Am. Chem. Soc., 80, 2325 (1966).
100. Голланд. пат. 6509356 28/II (1966); С. А., 65, P3942f (1966).
101. Church R. F., Kende A. S., Weiss M. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 2665 (1965).
102. Голланд. пат. 6605966 7/XI (1966); С. А., 66, 115864g (1967).
103. Голланд. пат. 6607160 28/XI (1966); С. А., 67, 3194k (1967).
104. Fuchs J. J., пат. США, 3287354 22/XI (1966); С. А., 66 65453g (1967).
105. Furch J. J., пат. США, 3290289 6/XII (1966); С. А., 66, 55472 (1967).
106. Gale D. M., Middleton W. J., Krespan C. G., Abstr. Papers ACS 151st Meeting 28.3—31.3, 1966.
107. Graham W. H., J. Am. Chem. Soc., 88, 4677 (1966).
108. Rebertus R. L., McBrady J. J., Gagnon J. G., J. Org. Chem., 32, 1944 (1967).
109. Rebertus R. L., Toren P. E., J. Org. Chem., 32, 4045 (1967).
110. Stevens T. E., Graham W. H., J. Am. Chem. Soc., 89, 182 (1967).
111. Meyers M. D., Frank S., Inorg. Chem., 5, 1455 (1966); пат. США 3257381 21/VI (1966); С. А., 65, P8917c (1966).
112. Hencher J. L., Bauer S. H., J. Am. Chem. Soc., 89, 5527 (1967).
113. Robertson L. C., Merritt J. A., J. Mol. Spectrosc., 24, 44 (1967); Mitchell R. W., Merritt J. A., J. Mol. Spectrosc., 22, 165 (1967).
114. Lund H., Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 4175 (1966).
115. Pimentel G. C., Herr K. C., J. Chim. Phys., 61, 1509 (1964).
116. Milligan D. E., Mann D. E., Jacox M. E., Mitsch R. A., J. Chem. Phys., 41, 1199 (1964).
117. Frey H. M., Advances Photochem., 4, 225 (1966).
118. Frey H. M., Chem. Comm., 1965, 260.
119. Frey H. M., Scaplehorn A. W., J. Chem. Soc. (London), A1966, 968.
120. Neuvar E. W., Mitsch R. A., J. Phys. Chem., 71, 1229 (1967).

121. Mitsch R. A., Neuvar E. W., Ogden P. H., J. Het. Chem., 4, 389 (1967).
122. Mahler W., J. Am. Chem. Soc., 90, 523 (1968).
123. Moss R. A., Tetrahedron Letters, № 49, 4905 (1967).
124. Padwa A., Eastman D., Tetrahedron Letters, № 41, 4035 (1967).
125. Mitsch R. A., J. Am. Chem. Soc., 89, 6297 (1967).
126. Borrevang P., Hjort J., Rapala R. T., Edie R., Tetrahedron Letters, 4905 (1968).

ДРУГИЕ ТРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Наряду с достоверно известными трехчленными циклами с двумя гетероатомами, оксазиридинами, диазиридинами и диазиринами в литературе упоминаются некоторые другие системы, как правило, в качестве гипотетических промежуточных продуктов реакций.

При образовании 1,3,4-оксадиазолов (*2*) из карбэтоксинитрена и нитрила обсуждается как один из возможных путей реакции путь через 1-Н-диазирин (*1*) [1]

$$\begin{matrix} N\text{—}CO\text{—}OC_2H_5 \\ R\text{—}CN \end{matrix} \rightarrow R\text{—}\overset{\displaystyle\nearrow N}{C}\,\big|\,\underset{\displaystyle\searrow N\text{—}CO\text{—}OC_2H_5}{} \rightarrow$$

1

$$\rightarrow \begin{matrix} N\text{——}N \\ \| \quad\quad \| \\ C_2H_5O\text{—}C \quad\quad C\text{—}R \\ \searrow O \swarrow \end{matrix} \qquad (1)$$

2

Появление такой же циклической системы подтверждается тем, что сиднон *3* при фотовозбуждении обменивает группу CO_2 на добавляемый $^{14}CO_2$ и дает 3-фенил-1,3,4-оксадиазолон-2 (*5*), изомерный исходному продукту [2]. Постулируемая промежуточная ступень *4* также представляет собой 1-Н-диазирин.

$$\underset{3}{C_6H_5-\overset{\oplus}{N}(-CH=C(O^{\ominus})-O-)} \xrightarrow[-CO_2]{h\nu} \underset{4}{C_6H_5-N\langle CH=N\rangle} \xrightarrow{^{14}CO_2} \underset{5}{C_6H_5-N(-O^{14}C(=O)-CH=N-)} \qquad (2)$$

Относительно малоподвижный галоген в соединении *6* легко может быть вытеснен из молекулы при превращениях, катализируемых основаниями

$$\underset{6}{C_6H_5-NH-SO_2-CH_2Cl} \xrightarrow{^{\ominus}OH} \underset{7}{C_6H_5-N\langle CH_2-SO_2\rangle} \rightarrow C_6H_5-N{=}CH_2 + SO_3^{2\ominus} \qquad (3)$$

Для объяснения принимается промежуточное образование трехчленного кольца (*7*) [3].

При обработке щелочью соединения *8* образуется *n*-хлорфенилизонитрил, по аналогии с α-сультамом *7* промежуточному соединению была приписана структура *9* [4]

$$\underset{8}{n\text{-}Cl-C_6H_4-NH-SO_2-CHCl_2} \rightarrow \underset{9}{n\text{-}Cl-C_6H_4-N\langle CH(Cl)-SO_2\rangle} \rightarrow n\text{-}Cl-C_6H_4-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C} \qquad (4)$$

Достойна внимания рабочая гипотеза, согласно которой два атома С циклопропана могут быть заменены на бор и азот. Установлено, что соединение, изображавшееся раньше формулой *10*, проявляет себя как кислота и как основание Льюиса слабее, чем аналогичные монофункциональные производные. Эти факты и данные ЯМР позволяют предположить, что соединение представляет собой трехчленный цикл (*11*) [5].

$$\underset{10}{H_2N-CH_2-B(CH_3)_2} \qquad \underset{11}{H_2\overset{\oplus}{N}\langle CH_2\rangle\overset{\ominus}{B}(CH_3)_2}$$

Из тритилнатрия, трифенилбора и окиси углерода Виттигом с сотр. [6] получено соединение, для которого предложена формула *12*. Димерная структура не может быть исключена, поскольку молекулярный вес определить не смогли.

$$\left[n\text{-}(C_6H_5)_2C^{\ominus}\text{—}C_6H_4\text{—}\overset{C_6H_5}{C}\!<\!\begin{matrix}O\\|\\B^{\ominus}(C_6H_5)_2\end{matrix} \right](Na^{\oplus})_2$$

12

Превращение соединения *13* в соединение *15*, протекающее быстро и катализируемое основаниями, было объяснено промежуточным образованием трехчленного цикла (*14*), содержащего два атома серы [7]

$$\begin{matrix}S\text{—}CH_2\text{—}COOR\\|\\S\text{—}CH_2\text{—}COOR\end{matrix} \longrightarrow S\!<\!\begin{matrix}CH\text{—}COOR\\|\\S^{\ominus}\text{—}CH_2\text{—}COOR\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}HS\text{—}CH\text{—}COOR\\|\\S\text{—}CH_2\text{—}COOR\end{matrix} \qquad (5)$$

13 *14* *15*

УФ-поглощение при 232—243 *ммк* в спектре дитиоацеталей указывает, что в возбужденном состоянии существует геминальное взаимодействие атомов серы, которое отвечает структуре *16* [8]

$$\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}S\text{—}C_2H_5\\S\text{—}C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}\cdot\ddot{S}\text{—}C_2H_5\\|\\\cdot\underset{\cdot\cdot}{S}\text{—}C_2H_5\end{matrix}$$

16

Фотоактивированный иодистый метилен при реакции с олефинами дает циклопропаны и продукты внедрения в олефины. В качестве альтернативной структуры карбена обсуждался продукт возбуждения *17* [9]

$$CH_2I_2 \xrightarrow{h\nu} H_2C\!<\!\begin{matrix}I\\\|\\I\end{matrix}$$

17

Теоретическая интерпретация спектра иодистого метилена уже раньше [10] показала значительное I—I-взаимодействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huisgen R., Blaschke H., Ann., 686, 145 (1965).
2. Krauch C. H., Kuhls J., Piek H.-J., Tetrahedron Letters, № 34, 4043 (1966).
3. Bordwell F. G., Cooper G. D., J. Am. Chem. Soc., 73, 5187 (1951).
4. Ugi I., Fetzer U., Eholzer U., Knupfer H., Offermann K., Angew. Chem., 77, 492 (1965); Angew. Chem. int. ed., 4, 472 (1965).
5. Schaeffer R., Todd L. J., J. Am. Chem. Soc., 87, 488 (1965).
6. Wittig G., Gonsior L., Vogel H., Ann., 688, 1(1965).
7. Howard E. G., J. Org. Chem., 27, 2212 (1962).
8. Horton D., Jewell J. S., J. Org. Chem., 31, 509 (1966).
9. Blomstrom D. C., Herbig K., Simmons H. E., J. Org. Chem., 30, 959 (1965).
10. Kimura K., Nagakura S., Spectrochim. Acta, 17, 166 (1961).

СОДЕРЖАНИЕ

Э. Шмитц

ТРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ
С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Редактор *И. Лаврова*
Художник *А. Смеляков*
Художественный редактор *Р. Свирин*
Технический редактор *Л. Кондюкова*

Сдано в производство 14/X 69 г.
Подписано к печати 26/I 70 г.
Бумага тип. № 1 $84\times108^{1}/_{32}$=4 бум. л.
13,44 усл. печ. л., Уч. изд. л. 12,01.
Изд. № 3/4825. Цена 1 р. 21 к. Зак. 646.

Издательство «Мир»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР.
Ярославль, ул. Свободы, 97.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет

в 1970 г.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ ЧЕРЕЗ КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ, под ред. И. Уэндера и П. Пино. Перевод с английского, 38 изд. л., цена 3 р. 62 к.

В книге исследованы карбонилы металлов, играющие огромную роль в неорганической и органической химии, а также в каталитических процессах. Книга открывается большой статьей по методам получения карбонилов металлов и их химическим свойствам. Остальной материал посвящен синтезу металлоорганических производных с помощью карбонилов металлов, циклической полимеризации ацетиленов под действием металлкарбонильных соединений, реакциям соединений азота, катализируемым карбонилами металлов, и др.

Книга рассчитана на широкий круг химиков-неоргаников, органиков и физико-химиков, работающих в области катализа, на научных и инженерно-технических работников. Она адресована всем химикам, интересующимся основными проблемами современной химической науки.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет

в 1970 г.

Бетел Д., Голд В., КАРБОНИЕВЫЕ ИОНЫ. Перевод с английского, 30 изд. л., цена 2 р. 36 к.

Книга посвящена одной из областей органической химии — химии карбониевых ионов, которая сыграла выдающуюся роль в становлении теоретических воззрений. В ней собран весь накопленный до настоящего времени фактический материал по механизмам реакций с участием карбоний-ионов. Систематически рассмотрены все основные реакции карбоний-ионов и дано обобщение современных представлений о роли и месте этих типов превращений в системе органических реакций.

Рассчитана на химиков-органиков — научных сотрудников, аспирантов, студентов старших курсов химических вузов.

1 р. 21 к.

